Münster.1928,№ 4

Phil. Dis

Chemie

Beiträge zum physikalisch-chemischen Verhalten des Silbers bei höheren Temperaturen.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen.

Vorgelegt von

Georg Brinkmann

aus Brakel, Kreis Höxter

— 1928 —

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1928

Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger - Referent: Herr Geh. Rat Prof. Dr. Schenck

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

I. Die thermische Dissoziation des Silbersulfates 5

a) Einleitung 5

b) Aeltere Arbeiten 6

c) Eigene Untersuchungen 9

1. Apparatur 9

2. Versuche 13

II. Die Systeme Silbersulfid-Silbersulfat und Silber-Silbersulfid 20

III. Silber und Sauerstoff 30

a) Aeltere Arbeiten 30

b) Eigene Versuche 35

c) Die Flüchtigkeit des Silbers als Metall 42

d) Die Existenzfähigkeit des Silberoxydes in dampfförmigem Zustande bei höheren Temperaturen . . 46

IV. Zusammenfassung 50

I. Die thermische Dissoziation des Silbersulfates.

a) Einleitung.

In der Reihe der Untersuchungen über die Grundlagen metallurgischer Prozesse, die am chemischen Institut der Universität Münster unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck nach einer hier ausgebildeten Methode gemacht wurden, war mir die Aufgabe zugefallen, die Verhältnisse beim Silber, speziell die Zersetzung des Sulfates, zu studieren.

Der Zerfall des Silbersulfates und umgekehrt auch seine Rückbildung aus den Zerfallsprodukten war von Interesse in Bezug auf den Ziervogel-Prozeß, wie er seit dem Jahre 1844 auf den Mansfelder Hüttenwerken ausgeübt wird und zur Isolierung des Silbers aus dem dort abgebauten Kupferschiefer dient. Auf dem Wege zur Gewinnung des metallischen Kupfers aus sulfidischen Erzen erhält man durch teilweises Abrösten und nachfolgendes Verschmelzen mit Kohle und geeigneten Zuschlägen zunächst den Kupferstein (mit 30—40 % Kupfer als Cu_2S neben FeS), in welchem das Kupfer von der Hauptmenge des vorhandenen Eisens befreit ist. Eine Wiederholung des Verfahrens liefert den Konzentrationsstein oder Spurstein, der in Mansfeld ca. 75 % Kupfer, dabei neben Eisen 0,4—0,5 % Silber enthält. Dieses Material unterliegt nun dem Ziervogel-Prozeß. Seiner Ausführung nach besteht dieser in einer sorgfältig geführten Röstung, der die Auslaugung des Röstgutes und die Ausfällung des Silbers aus der Lösung folgt. Das Wesen des Prozesses liegt darin, daß die im Spurstein in überwiegender Menge vorhandenen Sulfide des Kupfers und des Eisens zunächst durch gelinde Röstung bei 500 bis 600° in die Sulfate überführt werden, die dann bei weiterer Erhitzung auf 700—800° zerfallen, und zwar das Eisensulfat vor dem Kupfersulfat, wobei sie, empirisch gesprochen, ihre Schwefelsäure auf das Silber übertragen. Das Silbersulfat ist bei dieser Temperatur noch beständig, es bildet sich sogar hier die Verbindung aus dem Metall in einer Atmosphäre, die Schwefeldioxyd und Sauerstoff

enthält. Da sich aber auch das Silbersulfat hier in der Nähe seines Zersetzungspunktes befindet, ist auf sorgfältige Innehaltung bestimmter Grenzen der Rösttemperatur zu achten. Die Produkte der Röstung werden nun durch heißes Wasser mit einem Zusatz von Schwefelsäure, der die Löslichkeit des Silbersulfates begünstigt, ausgelaugt. Zum vollständigen Ausbringen des Silbers wird das Verfahren der Röstung und Auslaugung wiederholt. Aus den Laugen wird endlich das Silber durch Kupfer in metallischer Form als Zementsilber ausgefällt, während die Rückstände von der sulfatisierenden Röstung weiter auf Schwarzkupfer bzw. Raffinadkupfer verarbeitet werden.

Nach Schnabel[1] beträgt die Ausbeute an Silber bei guter Führung des Betriebes 92 %.

Auf demselben Prinzip wie der Ziervogel-Prozeß beruht das Verfahren von Hasse[2]) zur Verarbeitung von silberhaltigen Anodenschlämmen; auch hier handelt es sich um die Uebertragung der Schwefelsäure von anderen Metallen auf das Silber durch einen Glühprozeß.

b) Aeltere Arbeiten.

Daß Silbersulfat bei höheren Temperaturen unter Bildung von Metall, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt, ist schon länger bekannt.[3]

Von den älteren Angaben über die Zersetzung des Silbersulfates ist zu erwähnen die von H. O. Hofman und W. Wanjukow.[4]) Diese untersuchten die Zersetzung der Metallsulfate in der Wärme durch Erhitzen in einem offenen Rohr, durch das ein trockener Luftstrom geleitet wurde. Sie fanden für Silbersulfat den Anfang der Zersetzung bei 917 ° C und energischen Zerfall bei 925 °. In einer späteren Arbeit[5]) wird von denselben Autoren für den Beginn der

---

[1]) Handbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl. 1. Band S. 960.

[2]) Schnabel, l. c. S. 978.

[3]) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Auflage. (1914). V. II. S. 78.

[4]) Bull. Am. Inst. Mining Engineers 1912, 889—943. nach [C. 1915 II. 385].

[5]) Transact. of the Am. Inst. of Mining Engineers t 43, p 568, (1913). Zitiert bei G. Marchal: Journ. d. Chim. phys. 22 (1925), 578. Siehe auch: Gmelin-Kraut, 7. Auflg. V. II. 1385.

Dissoziation 752° C, für die heftige Zersetzung 917° angegeben.

Davon abweichende Zahlen waren von K. Friedrich und A. Blickle[6]) gefunden worden. Diese untersuchten die Zersetzung von Sulfaten mit Hilfe der thermischen Analyse, bei der jeder mit einer Wärmetönung verbundene Vorgang durch einen Knick in der Erhitzungskurve sich bemerkbar macht. Die erhaltenen Zersetzungspunkte geben dabei die Temperaturen an, bei denen die Gesamttension von SO_3, SO_2 und O_2 den Betrag von einer Atmosphäre erreicht. Die genannten Autoren weisen selbst darauf hin, daß ihre Werte keine große Genauigkeit besitzen, da bei dem schnellen Verlauf der Erhitzung auf die Einstellung von Gleichgewichten keine Rücksicht genommen wurde. Beim Silbersulfat ergab sich ein Umwandlungspunkt bei 410°. Dieser Punkt, bei dem das Sulfat eine gelbe Farbe annimmt, wurde von Hofman und Wanjukow zu 417° bestimmt. Den Schmelzpunkt des Ag_2SO_4 fanden Friedrich und Blickle zu 660°. Die Zersetzung des Sulfates zeigte sich durch starke Wärmebindung bei 1085° an. Wohl setzte die Reaktion schon bei niedrigeren Temperaturen ein, doch wurde sie hier sehr stark und brachte die ganze Masse in heftiges Kochen. Diese Zersetzungstemperatur liegt etwa 200° höher als die des bas. Kupfersulfates, wie sie ebenfalls von den Verfassern bestimmt wurde. Das hierdurch bedingte Temperatur-Intervall ist für den Ziervogel-Prozeß sehr wesentlich. Die Resultate von Friedrich und Blickle waren in der Hauptsache auch von Bradford[7]) erhalten worden. Auch dieser findet für den Schmelzpunkt 660°; den Anfang der Zersetzung bestimmte er zu 860—870°, heftige Zersetzung erfolgte bei 1095°. Für letzteren Punkt gibt M. Matignon[8]) übereinstimmend den Wert 1100° an.

Die für die Röstprozesse wichtige Frage nach der Veränderung der Zersetzungstemperatur des Silbersulfates durch Zuschläge wurde von Bradford*) und weiter von K. Friedrich und Garett Smith[9]) bearbeitet. Bradford studierte den

---

[6]) Met. 7. (1910) 330.

[7]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 61. (1902) 524 u. 539 nach C. 1902. II. 1348, auch zitiert bei G. Marchal, Journ. d. Chim. phys. 22 (1925) 578.

[8]) siehe G. Marchal, l. c.

*) l. c.

[9]) Nach einer hier im Korrekturbogen vorliegenden Arbeit, die nicht veröffentlicht zu sein scheint.

Einfluß der für den Ziervogel-Prozeß wichtigen Oxyde Cu_2O, CuO, Fe_2O_3 und SiO_2. Friedrich und Smith nahmen die Bearbeitung der Zuschläge: ZnO, PbO, MgO, CaO, SrO, BaO; ferner einer ganzen Reihe natürlicher Karbonate in Angriff. Der Einfluß dieser Stoffe äußerte sich dabei im allgemeinen in einer mehr oder weniger starken Herabdrückung des Zersetzungspunktes. Auf diese Untersuchungen soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Als ich die Behandlung der Dissoziation des Silbersulfates nach der im hiesigen Institute üblichen Untersuchungsmethode für heterogene Gleichgewichte begann, war mir die Arbeit von G. Marchal[10]) über dasselbe Thema noch nicht bekannt.

G. Marchal bearbeitete im Verlaufe einer längeren Untersuchungsreihe über die Zersetzung von Metallsulfaten in der Hitze auch das Silbersulfat als univariantes System. Ihre Methode war die folgende: Eine größere Menge reines Silbersulfat (15 g) wurde in einem evakuierten Rohr aus Berliner Porzellan erhitzt und die auftretenden Drucke wurden an einem Quecksilbermanometer bestimmt. Es wurde so der Gesamtdruck von SO_3, SO_2 und O_2 gemessen. Aus dem Gesamtdruck ließen sich die Partialdrucke der einzelnen Molekülarten berechnen entsprechend dem Gleichgewicht

$$2\ SO_3 \rightleftharpoons 2\ SO_2 + O_2,$$

wie es aus der Arbeit von M. Bodenstein und W. Pohl[11]) bekannt ist. Die Zeit der Einstellung des Gleichgewichtes betrug bei G. Marchal durchschnittlich etwa eine Stunde.

Es wurden mehrere Ansätze mit je wenigen Messungen gemacht. Gleichgewichtsbestimmungen bei fallender Temperatur wurden nicht ausgeführt. Die Zersetzung wird merklich bei 820° C, der Gesamtdruck von einer Atmosphäre wird erreicht bei ca. 1105°. Die erhaltenen Werte sind aufgetragen in der ausgezogenen Kurve 1 der Figur I, die ein Druck-Temperatur-Diagramm darstellt.

---

[10]) C. r. 176. I. (1923) 299.
und Journ. de Chimie physique 22 (1925) 578.
[11]) Zeitschr. f. Elektrochemie 11 (1905) 373.

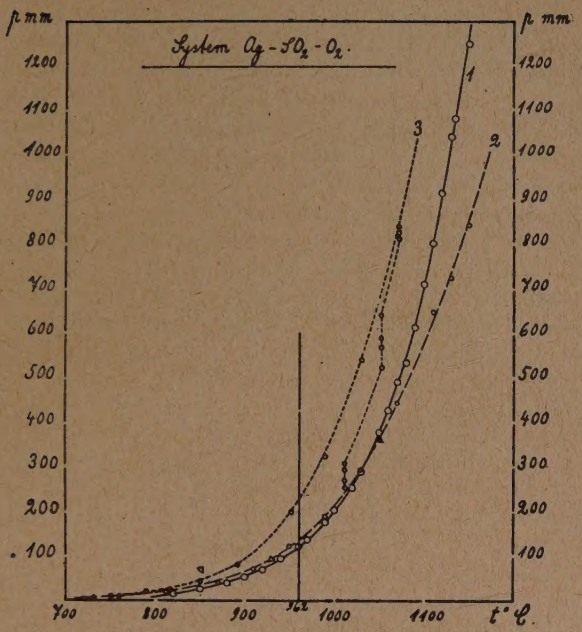

Fig. I

c) Eigene Untersuchungen.

1. Apparatur.

Die Untersuchung der Dissoziation des Silbersulfates wurde von mir nach der Methode ausgeführt, wie sie im hiesigen Institut gebräuchlich ist und sich z. B. für die Behandlung der Oxydations-, Reduktions- und Kohlungsvorgänge beim Eisen bewährt hat.[12])

Die Beschreibung der Apparatur folgt hier: Der Kern der Einrichtung ist der elektrische Ofen nach Ubbelohde, der im Anfang der Untersuchungen durch das Stadtnetz von 220 Volt Spannung gespeist wurde. Die hierbei leider vorhandenen starken Spannungsschwankungen wurden nach Einstellung der gewünschten Stromstärke mit einem Regulierwiderstand durch ein in den Ofen eingebautes Relaismanometer, das allerdings gegen Veränderung der Außen-

[12]) Siehe R. Schenck, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 164, (1927) 145 ff.

temperatur recht empfindlich war, einigermaßen ausgeglichen. Später wurde von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft dem Metallforschungslaboratorium des Institutes in großzügiger Weise eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt mit zugehöriger Ladeeinrichtung zur Verfügung gestellt, die es gestattete, besonders nachdem zum Pufferungsbetriebe übergegangen war, die Temperatur des Ofens durch längere Zeiträume auf etwa 1° konstant zu halten, was sich für exakte Arbeiten als notwendig erweist. In jüngster Zeit hat die Einschaltung von Eisen-Wasserstoff-Widerständen in den Speisestromkreis, die dessen Stromstärke auch bei größeren Spannungsunterschieden weitgehend konstant halten, eine weitere Verbesserung hervorgerufen.

Zur Messung der Temperaturen diente ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement mit zugehörigem Millivoltmeter von Siemens und Halske, das bei Bedarf in üblicher Weise geeicht wurde. Die abgelesenen Temperaturen sind zu korrigieren, da die Skala des Instrumentes eine Temperatur der kalten Lötstelle von 0° C voraussetzt.[13]) Die wirkliche Temperatur der kalten Lötstelle, die in einem Thermostaten untergebracht ist, kann zu diesem Zwecke abgelesen werden.

Es ist darauf zu achten, daß sich sowohl das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz als auch die betreffende Lötstelle des Thermoelementes im Bereich der konstanten Maximaltemperatur des Ofens befinden, welche Stelle im allgemeinen nicht genau in der Mitte des Ofens liegt, besonders nicht bei etwas geneigter Lage, die hier bevorzugt wurde.

Die Substanz wird in ein Schiffchen von jeweils geeignetem Material gegeben und so in das Reaktionsrohr eingeführt. Für die bei dieser Arbeit nötige Temperaturlage erwiesen sich Rohre aus Pythagoras-Masse als temperaturbeständig und vakuumdicht. Der schädliche Raum des Rohres wurde durch Füllstäbe aus unglasiertem Porzellan ausgefüllt.

Zum Anschluß des Reaktionsrohres an die übrige Apparatur diente ein schwach gefetteter Glasschliff, der außerdem mit Vakuumkitt überzogen wurde.

---

[13]) Tabelle bei Goerens, Metallographie, 2. Auflg. S. 150.

Durch verblasene Glasrohrleitungen steht der Reaktionsraum in Verbindung mit einem offenen Quecksilbermanometer, weiterhin unter Zwischenschaltung von Quecksilberhähnen mit einer Töpler-Pumpe, der ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Gefäß angeschmolzen ist, und einem mit Quecksilber gefüllten Gasometer. Außerdem ist noch eine Einrichtung zum Einfüllen der benutzten Gase in die Apparatur mit angeschlossener Spülleitung angebracht.

Später erwies es sich als dienlich, noch ein Zusatzvolumen mit zugehörigem Manometer der Apparatur anzufügen, welche Einrichtung von Hüttig[14]) benutzt wurde, um bequem gemessene Mengen Gas in den Reaktionsraum einzulassen oder aus ihm zu entnehmen. Das hierzu verwendete Glasgefäß ist mit Wasser genau ausgewogen und kann für sich durch einen Quecksilberhahn verschlossen werden. Zum Schutz gegen plötzliche Temperatur-Aenderungen ist es von Wasser umgeben, dessen Temperatur an einem zuverlässigen Thermometer abgelesen werden kann.

Das zugehörige Manometer, das eine gute Spiegelskala besitzt, ist auf seinen Inhalt hin durch vorheriges Auswägen mit Quecksilber ausgewertet, so daß der Rauminhalt pro mm der Skala bezw. auch der Durchmesser an jeder Stelle bekannt ist. Die Methode der Auswertung durch Ausdehnenlassen eines bekannten Volumens Luft von bekanntem Druck bei konstanter Temperatur auf ein größeres Volumen von gemessenem Druck und Berechnung des nun erhaltenen Volumens nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz, welche bei doppelter Anwendung mit verschiedenen Ausgangsdrucken einen Inhaltswert für ein bestimmtes Stück des Manometerrohres auf der Skala ergibt, erwies sich für diesen Zweck als zu ungenau.

Sie konnte aber in mehrmaliger Anwendung und Mittelwertsbildung zur Ausmessung des Röhrensystems dienen, das an das Zusatzvolumen anschließt und gegen Gasometer, Vakuumpumpe, Gaszuführungseinrichtung und Reaktionsraum durch Quecksilberhähne abgeschlossen ist. Auch der Reaktionsraum selbst nebst angeschlossenem Manometer wurde auf diese Weise auf seinen Rauminhalt vermessen, wenn die Notwendigkeit dazu bestand. Wieder war dann vorteilhaft das Manometer durch vorheriges Auswägen mit Quecksilber ausgewertet.

---

[14]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114 (1920) 170.

Bei der Auswahl der Glasrohre für die Manometer zeigte es sich, daß es nicht leicht war, solche zu erhalten, die in ihrer ganzen benutzten Länge einen konstanten Durchmesser besitzen. Bei solchen Rohren, die sich gleichmäßig nach einer Seite hin erweitern oder verengen, wie es häufiger vorkommt, läßt sich durch stückweises Auswägen und graphische Darstellung der erhaltenen Werte in einer Kurve der Verlauf des Inhalts pro mm mit der Länge verfolgen und durch Benutzung der erhaltenen Kurve eine hier weitaus genügende Genauigkeit erzielen.

Für die beabsichtigten Messungen kamen als Gase Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Frage. Reiner Sauerstoff wurde nach einer Methode erhalten, die später noch besonders geschildert wird, während Schwefeldioxyd einer Bombe in genügender Reinheit entnommen werden konnte. Beide Gase wurden, bevor sie in die Apparatur gelangten, durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd geführt. Dabei konnte nach einiger Zeit folgendes beobachtet werden:

Das Schwefeldioxyd wird von der Schwefelsäure aufgenommen und äußerst hartnäckig festgehalten. Selbst nach stundenlangem Durchleiten eines Stromes von trockener Luft gab die Schwefelsäure noch merkliche Mengen von SO_2 ab. Damit in Uebereinstimmung steht eine weitere Wahrnehmung: Die das Schwefeldioxyd enthaltende Bombe stand über ein Glasrohr hinweg in dichter, durch zwei Druckschlauchstücke bewirkter Verbindung mit der frisch gefüllten Waschflasche. (Es kam eine Form mit weitem inneren Zylinder zur Verwendung.) Die andere Seite der Flasche führte über das Phosphorpentoxydgefäß unter Zwischenschaltung eines Hahnes in die Spülleitung. Es zeigte sich nun, daß, nachdem die Einrichtung kurze Zeit benutzt war, bei Nichtgebrauch die Schwefelsäure nach der Seite der Bombe hin zurückstieg, zwar recht langsam, aber andauernd. Diese Erscheinung konnte einige Wochen hindurch, während welcher der Betrieb ruhte, verfolgt werden, wobei inzwischen die Schwefelsäure mehrmals durch Aufdrehen der Bombe zurückgedrückt worden war. Gegen Ende wurde das Zurücksteigen, das kaum anders als durch langsame Absorption des SO_2 durch die Schwefelsäure zu erklären ist, fast unmerklich.

Die Lehre der Beobachtung ist, daß man eine einmal für SO_2 benutzte Waschflaschenfüllung nicht mehr für

andere Gase benutzen kann, da auch sehr langes Spülen keine völlige Befreiung von SO_2 garantiert. Auch Phosphorpentoxyd scheint Schwefeldioxyd lange festzuhalten.

2. Versuche.

Die thermische Dissoziation des Silbersulfates erfolgt nach der Gleichung:

$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2\ Ag + SO_2 + O_2.$$

Vom Standpunkte der Phasenlehre handelt es sich hier um ein divariantes System, das dann univariant erscheint, wenn die Komponenten der Gasphase in demselben Verhältnis auftreten, wie sie aus der Zersetzung geliefert werden. Bei der Dissoziation im Vakuum trifft das auf den ersten Blick zu. Es soll dabei von der Beeinflussung dieses Verhältnisses durch das Gleichgewicht der SO_3-Bildung abgesehen werden; die hierdurch herbeigeführte Verschiebung ist denn auch nicht bedeutend. Sie würde z. B. bei 900° das Verhältnis 1:1 auf 1:0,968 zu Gunsten des Sauerstoffs ändern, während der Anteil des SO_3 am Gesamtdruck etwa 2,95 % beträgt.[15]) Für den Fall der Umkehrung, also der Bildung von Ag_2SO_4 aus den Komponenten, wird das Gleichgewicht nur dann univariant, wenn das mit dem Metall reagierende Gasgemisch Sauerstoff und Schwefeldioxyd im Raumverhältnis 1:1 enthält.

Zu den ersten Versuchen wurde ein von der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt als rein geliefertes Silbersulfat verwendet. Dabei zeigte sich nachher das Quecksilber des Manometers verschmutzt, was auf Schwefelsäure-Abgabe aus dem sauren Sulfat, das in dem Präparat noch enthalten war, zurückgeführt wurde. Einige weitere Messungen litten unter einem später festgestellten Fehler des Millivoltmeters, das dann durch ein neues Instrument mit frischer Eichung des Thermoelementes ersetzt wurde. Die hierbei erhaltenen Druckwerte haben daher nur relative Bedeutung; immerhin können sie keine großen Abweichungen aufweisen und zeigen, daß die Dissoziation kurz oberhalb 700° C sich bemerkbar macht. Die erhaltenen Kurven verlaufen durchweg links von der von G. Marchal gewonnenen.

---

[15]) Errechnet aus der Tabelle der Partialdrucke bei G. Marchal C. r. 176. 300. Bei 1100° sind die Zahlen: 1:0,971 und 2,85 %.

Diese Versuche wurden in Schiffchen aus einer Art Hartporzellan ausgeführt, wie sie für den Mars-Ofen der Kohlenstoffbestimmungsapparatur der Firma Ströhlein u. Co, Düsseldorf, geliefert werden.

Ein Versuch in einem Schiffchen aus Magnesia zeigte oberhalb 500° (genau konnte die Temperatur nicht festgelegt werden, da die Temperatursteigerung bis in die Nähe des Zersetzungspunktes des Silbersulfates über Nacht ohne Aufsicht erfolgte) eine so starke Druckentwicklung, daß das Quecksilber im freien Schenkel des Manometers hochgetrieben und Gas nebenher entwichen war. Es wurde angenommen, daß sich das Ag_2SO_4 mit dem MgO des Schiffchens umgesetzt hatte unter Bildung von $MgSO_4$ und Ag_2O, welches letztere bei dieser Temperatur sofort zerfällt. Der Schiffcheninhalt bestand hinterher aus metallischem Silber, das Magnesiumsulfat war wohl von dem porösen Schiffchen aufgesogen.

Friedrich[16] untersuchte die Zersetzung von Silbersulfat in Mischung mit Magnesiumoxyd. Er fand den Beginn der Zersetzung nach der von ihm benutzten thermovolumetrischen Methode bei 510°, den Höhepunkt innerhalb der nächsten hundert Grad, das Ende bei 1000°. Erst bei letzterer Temperatur erhielt er die theoretisch aus der Zersetzung des Ag_2SO_4 zu erwartende Sauerstoffmenge. Diese Frage bedarf noch der näheren Aufklärung, zumal hier auch die Zersetzung des $MgSO_4$ hineinspielen kann, die nach Hofman und Wanjukow[17]) bei 890° beginnt. Die Beobachtungen von Friedrich an Mischungen von Ag_2SO_4 mit CaO, SrO, BaO, bei denen die Reaktion explosionsartig verläuft, sprechen für die Annahme der vollen Umsetzung unter Zerfall des gebildeten Silberoxydes auch im Falle des MgO.

Um das zu benutzende Silbersulfat möglichst rein zu erhalten, wurde das gelieferte Präparat zur Entfernung von saurem Sulfat mit destilliertem Wasser ausgekocht und gewaschen. Getrocknet wurde es bei 200° im Trockenschrank, nachträglich noch im mit P_2O_5 gefüllten Vakuumexsikkator. Mit dem so erhaltenen Präparat wurde ein später noch beschriebener Versuch gemacht.

Weiterhin konnte die Umkehrung der Dissoziation selbst zur Bildung von reinem Silbersulfat benutzt werden. Zu

---

[16]) In der früher erwähnten Arbeit mit G. Smith.

[17]) l. c.

diesem Zwecke wurde ein Gasgemisch von SO_2 und O_2 herzustellen gesucht, das die beiden Gase möglichst im Volumverhältnis 1:1 enthält. Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen, reiner Sauerstoff nach einem später noch beschriebenen Verfahren aus Braunstein und Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung dargestellt. Das erhaltene Gasgemisch enthielt laut Analyse 49,84 % SO_2, der Rest bestand aus Sauerstoff nebst einer Spur Stickstoff. In das Schiffchen wurde reines Silber eingefüllt, das nach folgendem Verfahren, auch für die späteren Versuche, in fein verteilter Form dargestellt wurde:

40 g Feinsilber werden in reiner Salpetersäure gelöst. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure auf dem Wasserbade wird das gebildete Silbernitrat (= 63 g) in 1200 ccm destilliertem Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 100 ccm Formalin (40 %) hinzugegeben. In die Mischung läßt man langsam unter stetem Umrühren 1000 ccm einer 4 % Lösung reiner Kalilauge (= 40 g KOH) eintropfen. Der gebildete Silberschlamm wird dekantiert, abgenutscht und reichlich mit heißem Wasser gewaschen Er wird bei 150° getrocknet und dann noch längere Zeit im Vakuumexsikkator belassen.

Die in das Schiffchen eingefüllte Silbermenge betrug 2,7702 g. Nachdem der Ofen eine Temperatur von 700° erreicht hatte, bis zu welcher die noch vom Silber abgegebenen geringen Gasreste abgepumpt wurden, wurde das Gasgemisch zugelassen. Die Absorption erfolgte bis auf einen geringen Rest, der vom Stickstoff herrührt, im Verlaufe von 1—2 Stunden, zuerst schnell, später allmählich langsamer werdend. Der überschüssige Gasrest wurde abgepumpt und das Verfahren noch einige Male wiederholt, sodaß nun im Schiffchen Silbersulfat (flüssig) neben überschüssigem Silber sich befand. Nach endgültigem Abpumpen des letzten Gasrestes wurde die Temperatur gesteigert, bei bestimmten Punkten festgehalten, und die auftretenden Drucke wurden gemessen. Dabei wurde die Konstanz der Einstellung abgewartet, wozu im Durchschnitt 1—3 Stunden nötig waren. Längere Zeiten wurden für die Werte bei fallender Temperatur gebraucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 1 und in der (lang gestrichelten) Kurve 2 der Figur I dargestellt.[18])

[18]) Die Senkrechte bei 962° gibt die Lage des Silberschmelzpunktes im Vakuum an.

Tabelle 1.

	t° C korr.	p mm Hg
Werte bei steigender Temp.:	720°	2,5
	751°	5,5
	760°	7,5
	790°	10,5
	812°	17,5
	870°	40,0
	910°	70,0
	950°	121,0
	990°	189,0
	1029°	294,0
	1070°	443,0
	1110°	647,0
	1130°	723,0
	1150°	841,0
Werte bei fallender Temp.:		
	1050°	361
	930°	91
	851°	69

Der letzte Punkt der Tabelle fällt aus der Kurve heraus. Die Reaktion wird hier zu langsam. Das Silber ist von geschmolzenem Sulfat eingehüllt; es hat kompakte Massen gebildet, da es weit über den Schmelzpunkt erhitzt war. Diese Metallreguli haben natürlich eine im Vergleich zu dem eingefüllten, feinverteilten Silber sehr kleine Oberfläche. Daraus erklärt sich die trägere Reaktion beim rückwärtigen Durchlaufen der Kurve, besonders unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers.

Während die so erhaltene Dissoziationskurve im unteren Teil mit der von G. Marchal annähernd übereinstimmt, weicht sie im oberen Teil, etwa von 1070° an, nach rechts ab.

Anschließend an diesen Versuch, bei dem von Anfang an überschüssiges Silber vorhanden war, wurde jetzt die Zersetzungskurve des gereinigten Silbersulfates aufgenommen.

Verwendet wurden 5,1650 g Ag_2SO_4. Die folgende Tabelle 2 gibt die erhaltenen Zahlen, die in der (kurz gestrichelten) Kurve 3 der Figur I dargestellt sind.

Tabelle 2.

Stromstärke Amp.	Temp. abgelesen (Millivoltmeter)	Temp. der kalten Lötstelle des Thermoel.	Temp. korrig. t° C.	Zeit der Einstellung	Druck mm Hg	Bemerkungen
				ca		
3,6	720°	23°	732°	2 Std.	5,0	
3,7	740	21	751	2 „	8,5	
3,85	780	21	791	2 „	18,0	
4,1	840	22	851	2 „	40,5	
4,3	880	24	892	3 „	79,0	
4,55	940	25	952	3 „	198,5	
4,75	980	21	990	4 „	324,0	
5,0	1020	23	1031	4 „	540,0	
5,25	1060	24	1072	2 „	837,0	
5,25	1060	24	1072	3 „	825,0	
5,25	1060	24	1072	2½ „	811,0	Nach Abpumpen
5,15	1040	25	1052	4 „	640,0	
5,15	1040	24	1052	2½ „	589,0	Nach Abpumpen
5,15	1040	25	1052	2 „	568,5	„
5,15	1040	27	1053	3 „	524,0	„
5,0	1000	25	1012	3 „	307,0	
5,0	1000	25	1012	3 „	308,0	Ohne Abpumpen
5,0	1000	25	1012	2 „	306,0	Nach Abpumpen
5,0	1000	25	1012	2¼ „	294,5	„
5,0	1000	25	1012	2½ „	269,5	„
5,0	1000	25	1012	2½ „	254.0	„

Zu dem erhaltenen Resultat ist folgendes zu bemerken. Die Dissoziation beginnt etwas oberhalb 700°, übereinstimmend etwa mit einem von Hofman und Wanjukow[19]) mitgeteilten Wert. Die Kurve verläuft dann steiler als die von G. Marchal links von dieser. Der höchste von mir gemessene Punkt lag bei 1072°. Nachdem diese Temperatur noch drei Stunden beibehalten war, zeigte sich bei erneuter Ablesung, daß der Druck einen kleineren Wert angenommen hatte. Es wurde dann der Versuch gemacht, eine kleine Menge Gas abzupumpen, um zu sehen, ob der Druck

[19]) l. c.

wieder den alten Wert annahm, was erwartet werden durfte, wenn das System univariant war. Im Falle der ersten Abweichung konnte ja ein Ablesungsfehler unterlaufen sein. Doch wider Erwarten erfolgte ein weiteres Absinken des Druckes. Um jetzt zu sehen, wie das Gleichgewicht der fallenden Temperatur folgte, wurde diese auf 1052° erniedrigt und dort festgelegt. Der erhaltene Punkt zeigt, daß die Druckänderung parallel der ursprünglichen Kurve vor sich geht. Nun wurde wieder bei konstant gehaltener Temperatur dreimal eine gewisse Gasmenge entzogen. Der Druck sank dabei stufenweise um über 100 mm. Bei einer weiteren Temperatursenkung auf 1012° folgte der Druck wieder univariant parallel der ursprünglichen Kurve. Eine anschließende fünfmalige Gasentnahme brachte den Druck weiter zum Sinken, doch schien der Einfluß einer solchen hier geringer als bei 1052°. Auf eine weitere Temperatur-Erniedrigung reagierte das Gleichgewicht nur sehr träge, so daß der Versuch hier abgebrochen wurde. Der letzte erhaltene Druckwert fiel fast auf die Kurve 2, die aus dem Aufbausystem erhalten worden war.

Nach dem eben Gesagten hat es den Anschein, als ob sich bei der Dissoziation von Ag_2SO_4 ein ganzes Feld von Druck-Temperatur-Kurven ergeben kann, je nachdem man von Bodenkörpern ausgeht, die einen verschieden starken Grad der Zersetzung erlitten haben. Die Grenze nach hohen Drucken wird dann von der Kurve 3 gebildet, während die Kurve 2 nach tieferen Drucken wohl noch überschritten wird, da der Bodenkörper in diesem Falle noch nicht die kleinste, für die Messung der Drucke ausreichende Menge Ag_2SO_4 enthielt.

Bei Entnahme von Gas aus dem Reaktionsraum verändert sich der Bodenkörper im Sinne der Vermehrung des metallischen Silbers. Es besteht Grund zu der Annahme, daß das Auftreten des Metalles für die beobachteten Abweichungen verantwortlich zu machen ist. Mit Erhöhung der Menge des Metalles fällt der Druck. Besteht diese Annahme zu Recht, dann kann aber auch schon verschiedenes Volumen des Reaktionsraumes die Ursache für Abweichungen in den Kurven sein, und die Resultate von G. Marchal haben ohne nähere Angaben nur einen bedingten Wert.

Ueber die Art und Weise nun, in welcher das metallische Silber seinen Einfluß ausübt, kann man verschiedene Vermutungen haben. Nahe liegt es zum Beispiel, die be-

kannte Löslichkeit des Sauerstoffs in geschmolzenem Silber heranzuziehen. Durch Veränderung des Volumverhältnisses der beiden Komponenten der Gasatmosphäre würde dann das System bivariant. Quantitativ würde allerdings dieser Effekt wohl nicht zur Erklärung ausreichen, wenn nicht noch andere Momente hinzukommen. Auch für Schwefeldioxyd existieren in der Literatur Angaben im Sinne einer Löslichkeit in geschmolzenem Silber. Außerdem könnte vielleicht eine Löslichkeit der Phasen des Bodenkörpers ineinander in Betracht kommen, wenn sie auch nicht gerade wahrscheinlich ist. Natürlich läge auch ein SO_3-verbrauchender Vorgang, etwa eine Reaktion mit dem Gefäßmaterial, im Bereich der Möglichkeit, der indirekt über das Gleichgewicht des SO_3-Zerfalles hinweg das Verhältnis SO_2:O_2 stören würde. Doch wäre in diesem Falle die Abhängigkeit der Kurvenlage vom Zersetzungszustande nicht recht verständlich.

Zunächst wurde nun in einigen Versuchen der Einfluß des Schwefeldioxyds auf metallisches Silber festzustellen versucht. In der Literatur findet sich zu diesem Thema eine Arbeit von J. Uhl.[20]) Dieser will beim Ueberleiten von SO_2 über glühendes Silber die Aufnahme des Gases unter Bildung von Silbersulfat und Silbersulfid beobachtet haben, analog wie er es beim Kupfer fand.

Temperaturen sind in der genannten Arbeit leider nicht angegeben, auch sonst wenig Einzelheiten. Das Schwefeldioxyd ist aus Kupfer und konz. Schwefelsäure hergestellt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet; das Silber ist angeblich auf Reinheit geprüft.

Die Nachprüfung dieser Angaben in unserer Apparatur verlief, wie schon jetzt gesagt sei, gänzlich negativ.

Etwa 3 g feinverteiltes metallisches Silber wurden in ein Schiffchen aus Aloska-Material eingefüllt. Bei 200 bis 300° wurde im Vakuum einige Zeit erhitzt, um die letzten Spuren adsorbierter Gase zu entfernen. Dann wurde SO_2 aus der Bombe über konz. Schwefelsäure und P_2O_5 in das Gasometer geleitet (natürlich nach genügendem Spülen desselben) und von dort in den Reaktionsraum gelassen bis zum Druck von etwa 1 Atmosphäre. Die Temperatur wurde dann langsam im Verlaufe eines Tages bis auf 1050° gesteigert und langsam wieder bis auf 250° gesenkt. Eine

[20]) B. 23. (1890) 2151.

Einwirkung des Gases auf das Silber, die sich durch Verminderung des Druckes hätte verraten müssen (es kam hier zunächst nur auf einen groben Effekt an), war nicht zu konstatieren.

Um jedoch allen Möglichkeiten genüge zu tun, wurde der Versuch unter verschiedenen Bedingungen wiederholt. Zunächst wurde mit feuchtem SO_2-Gas gearbeitet, ohne einen Erfolg zu erzielen. Jetzt wurde dem fein verteilten Silber eine Spur Schwefelsilber beigemischt und der Versuch in analoger Weise mit trockenem SO_2 wiederholt. Wieder blieb eine Wirkung aus.

Ein weiteres Experiment wurde unternommen, indem dem Silber eine kleine Menge Silbersulfid und Silbersulfat beigemengt wurde. In diesem Falle wurde bei etwa 400° eine geringe Druckerhöhung wahrgenommen, die offenbar von der Umsetzung herrührte, die Ag_2S und Ag_2SO_4 miteinander erleiden, und bei der SO_2 auftritt. Eine Absorption wurde auch in diesem Falle nicht bemerkt.

II. Die Systeme Silbersulfid-Silbersulfat und Silber-Silbersulfid.

Die Reaktion zwischen Ag_2S und Ag_2SO_4 unter Bildung von metallischem Silber und SO_2, auf die wir bei dieser Gelegenheit stießen, war der Gegenstand einer Untersuchung von Sackur[21]) Sie ist durch die Gleichung darzustellen:

$$Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4\ Ag + 2\ SO_2.$$

Der Phasenregel nach müßte sie ein univariantes System bilden. Sackur versuchte vergeblich, das Gleichgewicht durch Messung des SO_2-Druckes festzustellen. Er beobachtete zunächst, daß ein äquimolekulares Gemisch von Ag_2S und Ag_2SO_4 bei 365° zu einer zähen dunklen Masse zusammenschmilzt. Er brachte das Gemenge in eine Kugel aus Borosilikatglas, an die ein Manometer für hohe Drucke angeschlossen war. Beim Erhitzen konnte er folgendes wahrnehmen: Oberhalb 300° stieg bei jedem Versuch der Druck langsam an und erreichte nach mehreren Tagen einen konstanten Wert, der sich bei weiterem Erhitzen auf derselben Temperatur nicht mehr änderte. Wurde die Temperatur gesteigert, so stieg der Druck abermals bis zu einem kon-

[21]) B. 41. 3356.

stanten Wert. Jedoch erkannte Sackur bald, daß es sich hier nicht um Gleichgewichtsdrucke handeln könne. Einmal ließen sich die Drucke bei der Wiederholung unter gleichen Bedingungen nicht reproduzieren, sondern schwankten ganz unregelmäßig, und zwar in dem Temperatur-Intervall 300—400° zwischen 10 und 100 Atmosphären. Dann aber fehlte das wichtige Kennzeichen des wirklichen Gleichgewichtsystems, die Umkehrbarkeit. Mit Verminderung der Temperatur trat keine Absorption, keine Druckabnahme ein.

Nebenbei beobachtete Sackur, daß gewöhnliches Glas schon unterhalb 400° aus der Reaktionsmasse unter Dunkelfärbung beträchtliche Mengen Silber aufnimmt, unter Umständen mehrere Prozent.

Diese von Sackur behandelte Reaktion stellt die Umkehrung des Vorganges dar, den Uhl[22]) beim Ueberleiten von SO_2 über glühendes Silber beobachtet haben will. Aus diesem Grunde schien es angebracht, die Versuche von Sackur, ohne auf so hohe Drucke zu gehen, noch einmal zu wiederholen.

In das Schiffchen aus Aloska-Material wurde ein Gemisch von äquivalenten Mengen Silbersulfid und Silbersulfat gegeben, und zwar 2 g Ag_2S und 2,517 g Ag_2SO_4. Das Silbersulfid wurde in folgender Weise hergestellt: Eine Lösung von reinem Silbernitrat wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen, dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Darauf wurde das Produkt mit reinstem Schwefelkohlenstoff extrahiert, um eventuell vorhandenen Schwefel zu entfernen, anschließend noch einmal im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Silbersulfat wurde wie bei den früheren Untersuchungen behandelt.

Nach Einführung des Reaktionsrohres in den Ofen und Evakuierung, wurde dieser langsam angeheizt. Es traten zunächst geringe Drucke auf (bei 255° 8 mm, bei 312° 8 mm), die sich jedoch nicht reproduzieren ließen und die wohl noch von eingeschlossenen Gasresten herrührten. Eine deutliche Zersetzung ließ sich bei 380—390° wahrnehmen. Es wurde nun versucht, ob sich bei bestimmter Temperatur ein bestimmter Druck einstellt. (Inzwischen war einmal ein Druck von etwa 150 mm Hg abgepumpt worden.)

[22]) l. c.

Die Temperatur wurde 2 Tage lang bei 411° konstant gehalten. Dabei stieg der Druck anfangs schnell, später immer langsamer an. Ein Stillstand wurde nicht beobachtet, wenn auch die Reaktion sehr langsam erfolgte. Bei einem Druck von 353 mm wurde der Versuch unterbrochen.

Nachdem sich der Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde das Gas vollständig abgepumpt. Anschließend erfolgte erneute Erhitzung auf 411°, der Druck stieg langsam an, eine Gleichgewichtslage konnte nicht beobachtet werden. Die Temperatur wurde nun 5 Tage bei 411° konstant gehalten. Allerdings war die Abweichung in der Temperaturkonstanz, hervorgerufen durch Stromschwankungen, da hier mit einer Batterie von geringer Kapazität gearbeitet wurde, oft recht beträchtlich. Es trat einigemal ein Abfallen um ca. 30° ein, worauf der alte Wert der Temperatur jedesmal wieder eingestellt wurde. Dabei stieg der Druck in jedem Falle um einen kleinen Betrag höher an. Am 6. Tage stieg infolge einer unvorhergesehenen Spannungssteigerung die Temperatur auf etwa 432°, der Druck nahm dabei stark zu.[23]) Als diese Temperatur einige Stunden gehalten wurde, trat noch ein langsames Weitersteigen des Druckes ein.

Jetzt wurde unter Steigerung der Temperatur das gebildete Gas dauernd abgepumpt, bis keine Entwicklung mehr erfolgte. Der Versuch wurde dann abgebrochen. Nachher befanden sich im Schiffchen zusammengesinterte Massen von Metall, dem Anschein nach aus reinem Silber bestehend.

Um die Verhältnisse besser quantitativ verfolgen zu können, wurde der Apparatur jetzt das früher erwähnte Zusatzvolumen angefügt, und die nötigen Ausmessungen wurden vorgenommen. Der Inhalt des Zusatzvolumens betrug 548,81 ccm (18°). Die Auswertung des zugehörigen Manometers lieferte den Wert 0,0335 ccm pro mm der Skala.[24]) Für das Volumen des an das Zusatzgefäß direkt anschließenden Apparateteiles ergab sich der Wert von 9,28 ccm.

Außerdem konnte jetzt durch Benutzung der neuen großen Akkumulatorenbatterie, die der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zu verdanken ist, die Temperatur besser konstant gehalten werden.

---

[23]) Vorher etwa 350 mm, jetzt 1025 mm.

[24]) Später wurde der genauere Wert 0,0330 gebraucht.

Mit der neuen Einrichtung wurde nun die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Silber, also die Umkehrung der Sackurschen Reaktion, nochmals untersucht.

2,5997 g Silberpulver wurden im Aloska-Schiffchen in die Apparatur eingeführt und zur vollständigen Entgasung langsam bis auf 400° erhitzt und dort mehrere Stunden gehalten, bis keine Gasabgabe in das Vakuum mehr erfolgte. Nach Abkühlung wurde der Ofen erneut schwach angeheizt und nach einiger Zeit das Schwefeldioxyd in den Reaktionsraum eingelassen. Die eingeführte Menge SO_2, erhalten aus der Differenz der vorher und nachher im Zusatzvolumen vorhandenen Gasmengen, die bei abgelesenem Druck, bekanntem Volumen und bekannter Temperatur zu berechnen sind, betrug 21,8 ccm (auf 0° und 760 mm Druck reduziert) bei der Ofentemperatur von 169°. Die Temperaturen sind immer korrigiert in der Weise, wie früher erörtert wurde.

Die Ofentemperatur wurde nun ganz langsam gesteigert, durchschnittlich um ca. 40° täglich, wobei noch einmal eine Gasmenge von 36,23 ccm (red.) zugegeben wurde. Der Druckverlauf mit steigender Temperatur wurde verfolgt. Das Maximum der Temperatur war 676°. Dann wurde die Temperatur langsam herabgesetzt und wieder der Gang des Druckes verfolgt. Bei 374° wurde der Ofen ausgeschaltet. Das Silberpulver zeigte sich nach der Herausnahme aus dem Ofen sehr gesintert. An einer Stelle wies es eine geringe Schwärzung auf. Die Resultate, graphisch dargestellt, zeigten in der Gegend von 450° die Andeutung einer Absorption, die aber nicht deutlicher wurde, trotzdem in diesem Bereich die Temperatur über 3 Tage gehalten wurde. Nachdem durch spätere Messungen auch das zum Reaktionsraum gehörige Manometer ausgewertet war, ließ sich durch Beobachtung der Veränderung der Drucke im Volumgefäß und im Reaktionsraum bei Verbindung beider nach Abkühlung auf Zimmertemperatur berechnen, daß etwa 8 ccm SO_2 (red.) verschwunden sind. Der Wert ist relativ klein, er würde einer Absorption von 0,024 g SO_2 entsprechen. Da die Zugabe des Schwefeldioxyds in den heißen Reaktionsraum erfolgte, die Bestimmung der Menge des verschwundenen Gases aber bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde, ist sicher ein beträchtlicher Teil des SO_2-Verlustes auf Absorption an den Gefäßwandungen zurückzuführen. Weiter stellte es sich hierbei heraus, daß man die Verschiedenheit der Raumtemperatur bei den einzelnen Druckmessungen zu beachten hat, wenn man

schwache Effekte der Absorption einwandfrei feststellen will. Zur genaueren Aufklärung der Ursache des geringen SO_2-Verlustes ist der Versuch daher später mit besseren Vorkehrungen, so auch der vorherigen Ausmessung des Reaktionsraumes, zu wiederholen.

Einen Beleg im Sinne der Angaben von Uhl[25]) kann er jedenfalls nicht liefern.

Bei der von Sackur untersuchten Reaktion

$$Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4\,Ag + 2\,SO_2$$

treten nebeneinander metallisches Silber, Silbersulfid und Silbersulfat auf. Vielleicht war es möglich, aus dem sorgfältig studierten Verlauf der Umsetzung Kenntnis über die gegenseitige Löslichkeit der Phasen ineinander zu gewinnen, für die nach den Erfahrungen bei der Dissoziation des Silbersulfates Interesse bestand.

Ueber die Löslichkeit von Silber und Silbersulfid ineinander finden sich in der älteren Literatur sehr unterschiedliche Angaben, sogar die der vollkommenen gegenseitigen Mischbarkeit. Für die Klärung des Problems sind zwei Arbeiten von Wichtigkeit, die von K. Friedrich u. A. Leroux[26]) und von F. M. Jaeger und H. S. van Klooster[27]).

Friedrich und Leroux arbeiteten nach der thermischen Methode durch Aufnahme der Abkühlungskurve nach Erhitzen des Materials in einem Graphittiegel über freier Flamme bis auf 1170°. Die Temperatur-Messung geschah durch ein Thermoelement in einer Schutzhülse aus Nickel, eventuell mit einem besonders empfindlichen Millivoltmeter. Das Ergebnis ihrer Messungen war folgendes:

Silber und Schwefelsilber sind in flüssigem Zustande nur beschränkt ineinander löslich. Es bilden sich von einer bestimmten Konzentration ab zwei getrennte Schichten, von denen die untere aus Silber mit etwas Schwefelsilber besteht, während die obere in der Hauptsache Schwefelsilber darstellt. Nach der Seite des Schwefelsilbers gelang Friedrich und Leroux die Aufklärung nicht, da bei ihrer Arbeitsweise das Ag_2S nicht in reinem Zustande zu schmelzen war, sondern immer schon eine teilweise Abröstung unter

---

[25]) l. c.

[26]) Met. III. (1906) 361 ff.

[27]) Z. f. anorg. u. allg. Ch. 78, (1912) S. 245 ff. Außerdem siehe noch: C. C. Bisset: Journ. Chem. Soc. Lond. 105, 1223 (1914), C. 1914, II, 610.

Bildung von metallischem Silber eintrat. Ein später mitgeteilter Versuch[28] in Wasserstoffatmosphäre mußte dasselbe Ergebnis haben durch Reduktion des Ag_2S wieder unter Auftreten von Metall. Den Autoren gelang es so nur, nach dieser Seite des Systems bis zu 97 % Schwefelsilber zu kommen. In dem von ihnen gezeichneten Diagramm bleibt also die Seite zum reinen Ag_2S hin zweifelhaft.

Das Diagramm zeigt, daß, ausgehend vom reinen Silber mit dem Erstarrungspunkt 962°, durch Zusatz von Ag_2S dieser erniedrigt wird bis zum Zusammentreffen mit der eutektischen Graden, die bei ca. 906° verläuft und einer maximalen Löslichkeit des Silbersulfides im Silber von 11—15 % entspricht. Des weiteren zeigt das Diagramm eine vom höchsten Gehalt an Ag_2S bis etwa 15 % hinab nachgewiesene Haltepunkts-Grade bei 806°, die nach Friedrich und Leroux der Erstarrung des Schwefelsilbers entsprechen soll. Die Autoren sind sich allerdings bewußt, daß ihr Befund hier eine genaue Aussage nicht erlaubt. Außerdem findet sich immer deutlich ausgeprägt der Haltepunkt bei 175°, der von einer Umwandlung des Ag_2S im festen Zustande herrührt, die sich auch bei Leitfähigkeitsmessungen bemerkbar macht (179°).[29] Das reguläre α-Schwefelsilber (natürlich Argentit, Silberglanz) ist unterhalb des Umwandlungspunktes stabil, das rhombische β-Schwefelsilber (natürlich Akanthit) oberhalb.[30]

Die Mängel der Untersuchung von Friedrich und Leroux werden abgestellt in der Arbeit von Jaeger und van Klooster, die das System Silber-Schwefel studierten. Die Hauptfehlerquelle der ersteren, die in der Anwesenheit von Sauerstoff besteht, der einerseits die Abröstung von Ag_2S verursacht, andererseits sich in metallischem Silber löst, umgehen diese Autoren durch Arbeiten in einer Atmosphäre von reinstem Stickstoff. Außerdem wurden als Schmelzgefäße Porzellanröhren verwendet, und auch die Schutzhülse des Thermoelementes bestand aus Porzellan.

Zunächst gelang es Jaeger und van Klooster, den Schmelzpunkt des reinen Ag_2S zu bestimmen und auf 842° C festzulegen. Auch Friedrich[31] hat diesen Punkt in den Fällen nahezu erreicht, in denen er das Schwefelsilber

---

28) K. Friedrich, Met. 5. (1908) S. 5 ff.

29) Tubandt u. Eggert, Z. f. anorg. Ch. 117 (1921) 1 ff.

30) F. Rinne, C. 1924 II. S. 2238.

31) Met. 5, (1908) S. 50 ff.

mit überschüssigem Schwefel schmolz, dessen Dampf die Oxydation und Dissoziation des Ag_2S verhinderte. Im übrigen hat Friedrich schon an anderer Stelle[32] auf eine eventuelle Verbesserung seines Diagrammes nach der Ag_2S Seite im richtigen Sinne hingewiesen und zum Vergleich die analogen Verhältnisse beim System Kupfer-Blei herangezogen.

Eine merkliche Dissoziation des Ag_2S unter Hinaussublimierung von Schwefel konnten Jaeger und van Klooster bei 950° beobachten. Ihre Arbeit zeigt ferner, daß der Schmelzpunkt des Schwefelsilbers schon durch Spuren von Silber stark erniedrigt wird, sodaß die abweichenden Befunde von Friedrich[33]) und auch anderer sich leicht erklären. Auf diese Weise, eben durch die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Ag_2S, ließ sich auch zeigen, daß schon bei Erhitzen etwas oberhalb 845° eine minimale Dissoziation des Schwefelsilbers sich nachweisen läßt. Das Eutektikum der Lösung von Silber in Schwefelsilber fanden Jaeger und van Klooster mit 94,8 Gewichtsprozent Ag_2S bei 806°, bei welcher Temperatur auch Friedrich und Leroux ihre Grade bekamen. Dieses Eutektikum, das kräftig ausgeprägt ist, dürfte, nebenbei bemerkt, auch wohl in das System Silbersulfid-Zinkblende hineinspielen.[34]) Deren Eutektikum mit 3 % ZnS liegt mit 800°, um welche Temperatur die Werte reichlich schwanken, in bedenklicher Nähe des obigen, so daß die Messungen mit feineren Mitteln, etwa unter Benutzung von Quarzschutzröhren für das Thermoelement, wie P. Schoen[35]) angibt, zu wiederholen wären. Vielleicht kommen dabei zwei dicht aneinander liegende Serien von Haltepunkten heraus.

Die Ergebnisse von Jaeger und van Klooster stimmen im übrigen in der Hauptsache mit den Daten von Friedrich und Leroux überein. Allerdings ist ihre Interpretation eine etwas andere. So entspricht nach ihnen der höchste Haltepunkt bei 905° keinem Eutektikum, sondern einer Umwandlungstemperatur von zwei Flüssigkeitsschichten und einer festen Phase. Das erste Eutektikum liegt bei 806°. Die Verhältnisse lassen sich an Hand des Diagrammes leicht übersehen. Da die Darstellung von Jaeger und van

---

[32]) Met. 4, (1907) S. 479.
[33]) Met. 5, (1908) S. 54.
[34]) K. Friedrich, Met. 5. (1908) S. 123.
[35]) Met. 5. (1908) S. 636.

Klooster etwas unübersichtlich ist, so wurden ihre Werte nach einer etwas anderen Form, die der von Friedrich und Leroux gewählten analog ist, umgerechnet und unter Beibehaltung der Beschriftung der ersteren in der folgenden Figur zur Abbildung gebracht. Die nähere Erläuterung erübrigt sich wohl.

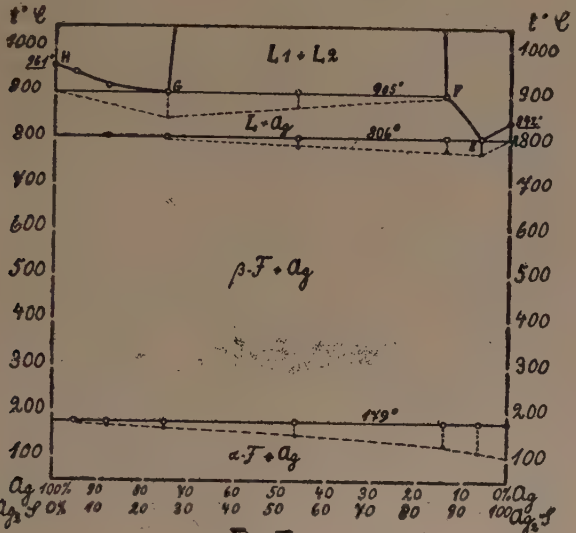

Fig. II

In beiden jetzt besprochenen Arbeiten wird die Möglichkeit einer gegenseitigen Löslichkeit von Silbersulfid und Silber im festen Zustande für sehr unwahrscheinlich und auch unbegründet gehalten, immerhin aber nicht für absolut ausgeschlossen. Jedenfalls könnten die eventuellen Mischkristalle nur eine sehr geringe Konzentration haben. Diese Frage konnte von C. Tubandt und S. Eggert[36]), die das elektrische Leitvermögen von festen Schwefelsilber-Silber-Gemischen untersuchten, dahingehend beantwortet werden, daß in den festen Gemischen alles Silber in mechanischer Beimengung vorhanden ist, Mischkristalle also tatsächlich nicht existieren.

Als ich in der Untersuchung des Systems Ag_2S-Ag_2SO_4 Anhaltspunkte für Löslichkeit im festen Zustande zu finden hoffte, war mir die letztere Arbeit noch nicht be-

[36]) Z. f. anorg. Ch. 117, (1921), S. 48 ff.

kannt. Das Resultat der sehr langwierigen Versuche war denn auch negativ, oder richtiger gesagt, brachte es keine Aufklärung der Verhältnisse.

Meine Absicht war, die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4\ Ag + 2\ SO_2$$

in Abhängigkeit vom Zersetzungszustande zu studieren. Es sei darauf verzichtet, das umfangreiche Zahlenmaterial des Versuches mitzuteilen. Das Bemerkenswerte soll hier kurz berichtet werden:

Die Füllung des Aloska-Schiffchens bestand aus 2,6711 g Ag_2SO_4 und 2,8148 g Ag_2S in guter Mischung, so daß in Hinsicht auf das äquimolekulare Verhältnis Ag_2S etwas im Ueberschuß vorhanden war. Die Herstellung der beiden Verbindungen ist früher beschrieben. Nach Beschickung der Apparatur wurde der absolute Inhalt des Reaktionsraumes bis zum Nullpunkt der Skala des zugehörigen Manometers bestimmt, während dieses selbst vorher ausgewertet war. Die Messung geschah nach der früher erwähnten Methode der Ausdehnung eines bekannten Volumens von bestimmtem Druck auf ein unbekanntes von gemessenem Druck unter Berücksichtigung der Stellungen der Quecksilbersäule des Manometers. Eine einfache Berechnung ergibt das gewünschte Resultat.

Die Reaktion im Vakuum begann, beurteilt nach dem ersten nachweislichen Auftreten von Schwefeldioxyd, (es wurde eine geringe Menge Gas durch die Töpler-Pumpe abgepumpt und aufgefangen), sicher bei 320° C, wahrscheinlich noch etwas tiefer. Bei 320° war allerdings der Fortschritt der Reaktion äußerst langsam. In 42 Stunden, innerhalb deren die Temperatur um 1—2° variierte, wurde ein Druck von 5 mm Hg erreicht. Die Temperatur wurde jetzt auf 353° gesteigert und dort konstant gehalten. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde gemessen durch Verfolgung der Druckzunahme mit der Zeit. Die einzelnen Werte zeigten ziemliche Schwankungen gegen einen Mittelwert. Für die (hier nicht mitgeteilte) graphische Darstellung wurde der Mittelwert über einen Tag gewählt und in mm pro Stunde angegeben. Die Temperatur von 353° wurde 10 Tage beibehalten (Abweichung maximal 2°), dabei blieb die Geschwindigkeit annähernd konstant etwa bei dem Wert 0,38 mm/Stunde. Wegen der Langsamkeit der Reaktion wurde nun die höhere Temperatur-Lage von 373° gewählt und 10 Tage gehalten. Dabei stieg die Geschwindigkeit der Reaktion zunächst auf etwa 0,55 mm/h,

fiel dann langsam gegen Ende der Periode auf etwa 0,20 mm/h, welcher Wert beibehalten wurde. Die weitere stufenweise Steigerung der Temperatur ergab im wesentlichen dasselbe Bild; der anfänglich relativ hohe Wert der Geschwindigkeit fällt mit der Zeit langsam ab. Bei der Temperatur age 491° und der Geschwindigkeit 2,5 mm/h erfolgte die erste Gasabnahme. Die entnommene Menge SO_2 wurde mit Hilfe des Zusatzvolumens gemessen. Es wurde nun darauf acht gegeben, ob eine stufenweise Aenderung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gasentnahme, also damit von dem Grade der Umsetzung des Bodenkörpers erfolgte. Eine solche Abhängigkeit konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Nach der 8. Gasentnahme, bei der die Reaktion etwa zur Hälfte abgelaufen war (es wurden 188,6 ccm SO_2 entnommen, während die Einwage theoretisch 375,0 ccm liefern kann), wurde die Temperatur auf 430° erhöht und dort fast 40 Tage belassen. Jetzt zeigte sich eine Aenderung im Verlauf der Geschwindigkeit. In den ersten 8 Tagen fiel sie langsam von 6,2 mm/h auf etwa 0,6 mm/h. Dann erfolgte wieder ein Anstieg auf etwa 1,3 mm/h, welcher Wert nun 20 Tage mit unwesentlichen Schwankungen bestehen blieb. Auch eine notwendige Unterbrechung des Versuches mit Abkühlung auf Zimmertemperatur übte darauf keinen merklichen Einfluß aus. Von da ab, nachdem etwa 320 ccm SO_2 entnommen sind, beginnt die Geschwindigkeit der Gasentwicklung langsam und regelmäßig zu fallen, bis sie nach 8 Tagen den Wert von etwa 0,2 mm/h erreicht hat. Weitere Erhöhung der Temperatur auf 461° und 491° treiben die Schnelligkeit der Entwicklung wohl noch einmal bis auf 1,8 mm/h, doch erfolgt darauf der Abfall rasch. Die Reaktion nähert sich ihrem Ende. Eine weitere Temperatur-Erhöhung auf 511° bringt keinen Erfolg mehr hervor, die Geschwindigkeit bleibt sehr gering. Der Versuch wird darauf abgebrochen.

Im ganzen waren durch Abpumpen an SO_2-Gas erhalten worden 371,4 ccm. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur ließ sich bei bekannter Größe des Reaktionsraumes bei dem Druck von 2,2 mm noch ein Gasinhalt von 0,2 ccm (red.) errechnen. Im ganzen fehlen also an der theoretisch zu erwartenden Menge von 375,0 ccm noch 3,4 ccm = 10 mg SO_2. Der Grund mag darin liegen, daß einmal die Reaktion noch nicht bis aufs letzte beendet war; zum anderen entsprach die Druckabnahme im Reaktionsraum

von 13,6 auf 2,2 mm bei der Abkühlung von 511° des Ofens (entsprechend einer mittleren Temperatur der gesamten Gasmasse von ca. 110°, wie eine spätere Berechnung zeigte,) auf Zimmertemperatur nicht der Volumkontraktion des Gases, sondern ist wahrscheinlich zum größten Teil auf Adsorption zurückzuführen. Dafür lieferte auch ein späterer Leerversuch mit dem Schiffchen ohne Füllung in SO_2-Gas Belege, bei dem etwa 2 ccm absorbiert wurden, allerdings bei höheren Drucken und erst in mehreren Tagen. Auch Sieverts und Krumbhaar[37]) machten ähnliche Beobachtungen.

Nach dem Versuch war der Inhalt des Schiffchens zum größten Teil in Form von Haarsilber vorhanden. Der festgestellte Gewichtsverlust ergab gute Uebereinstimmung mit dem aus der SO_2-Abgabe berechneten.

Irgend einen besonderen Schluß aus den bei dem Abbau beobachteten Erscheinungen möchte ich nicht ziehen.

[Die sich an das Haarsilber anknüpfenden Untersuchungen werden in einer besonderen Arbeit behandelt, die demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie (Haber-Festband) veröffentlicht wird.]

III. Silber und Sauerstoff.

a) Aeltere Arbeiten.

Die zunächst interessierende Frage war die nach der Einwirkung von Sauerstoff auf Silber bei höherer Temperatur.

Schon frühzeitig war es aufgefallen, da der Treibprozeß zur Gewinnung von reinem Silber sehr lange bekannt ist, daß flüssiges Silber Sauerstoff aufnimmt und beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt. Die älteren Chemiker (Gay Lussac, Graham, Dumas) haben sich denn auch mit dem Studium dieser Erscheinung mit mehr oder weniger Erfolg befaßt. Genauere Messungen liegen vor in der Arbeit von A. Sieverts und J. Hagenacker[38]) und in neuerer Zeit in der Untersuchung von N. Parravano und G. Mal-

[37]) Z. f. phys. Ch. 74 (1910) S. 296.
[38]) Z. f. phys. Ch. 68, (1910) S. 115.

quori[39]). Eine zweite Arbeit von Parravano und Malquori[40]) behandelt die Absorption des Sauerstoffs durch Silber bei tieferen Temperaturen (ca. 250°) in der Gegend der Beständigkeit des Silberoxydes und interessiert hier nicht weiter.

Sieverts und Hagenacker versuchten die Löslichkeit des Sauerstoffs in Silber quantitativ zu messen. Sie benutzten eine Anordnung, die der bei uns verwendeten ähnelt. Das Silber wurde in ein Schiffchen aus Magnesia gefüllt, dieses in ein innen unglasiertes, außen glasiertes Porzellanrohr eingeführt. Als Vergleichsgas diente ihnen Stickstoff, von dem sie durch Versuche feststellten, daß er weder von festem noch von flüssigem Silber merklich absorbiert wurde. Es wurde für jede Versuchstemperatur bestimmt, wieviel Stickstoff das Reaktionsgefäß bei Atmosphärendruck aufnehmen konnte. Für jeden anderen Druck ließ sich dann die Menge des bei gleicher Temperatur aufgenommenen Stickstoffs berechnen. Die Abweichungen von diesen Werten, die bei dem untersuchten Gas, also hier Sauerstoff, erhalten wurden, ergeben die Menge des absorbierten Anteils. Zur Kontrolle wurde das Anfangsvolumen in einer Bürette gemessen und am Schluß das noch vorhandene Gas abgepumpt und ebenfalls gemessen.

Im einzelnen ergaben die Resultate von Sieverts und Hagenacker folgendes:

Unterhalb des Schmelzpunktes nahm das Metall nur geringe Mengen Sauerstoff auf. Bei und über dem Schmelzpunkt ging die Absorption ziemlich rasch vor sich, das Gleichgewicht wurde in einer Viertelstunde erreicht. Die Messungen wurden einerseits bei konstanten Drucken und verschiedenen Temperaturen, andererseits bei konstanter Temperatur und wechselnden Drucken vorgenommen.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Silber ist beim Schmelzpunkt am größten; sie nimmt mit steigender Temperatur ab, welche Erscheinung für die meisten Gaslösungen gilt.

---

[39]) Atti d. R. Accad. dei Lincei, Roma, Serie 6, 1, S. 417 (1925).

[40]) Atti d. R. Accad. dei Lincei, Roma, [6] 1, (1925) S. 622.

10 g Silber lösten bei 760 mm Druck

bei der Temperatur t°	ccm Sauerstoff
923°	0,59
973°	21,35
1024°	20,56
1075°	19,39
1125°	18,49 [41]

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck zeigte sich die überraschende Tatsache, daß diese nicht dem Henryschen Gesetz folgt, also nicht dem Gasdruck proportional ist, sondern der Quadratwurzel aus dem Gasdruck. Diese Gesetzmäßigkeit wurde, wie hier nebenbei bemerkt sei, von Sieverts auch bei anderen Metall-Gas-Lösungen bestätigt und scheint allgemeine Bedeutung zu haben.[42]) Die gefundene Beziehung erklärt sich dann zwanglos, wenn das Gas in der Lösung das halbe Molekulargewicht besitzt wie in der Gasphase. Der Sauerstoff müßte sich also in atomarer Form gelöst haben.

Eine Annahme, die mehr zusagt, und die der genannten Tatsache ebenso gerecht wird, ist von R. Schenck[43]) gemacht worden. Er ist der Meinung, daß der Sauerstoff vom Metall als Oxyd gebunden wird, welches dann im flüssigen Silber sich auflöst. Im festen Silber ist Ag_2O nicht oder nur sehr wenig löslich, es wird ausgeschieden und zerfällt sofort, wodurch die Spratzerscheinung ihre Erklärung findet.

Silberoxyd an sich ist schon bei viel tieferen Temperaturen nicht mehr beständig, wenigstens nicht in festem Zustande.

---

41) Donnan und Shaw bestimmten die Löslichkeit zu 20,3 ccm (0^0 und 760 mm) auf 10 g Silber bei 1020^0 und Atmosphärendruck. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29 (1910), 987—89; zitiert bei: Bouton, Ridell und Duschak: Bureau of Mines, Techn. Paper 317 (1924). 49.)

42) Literatur: Z. f. physik. Ch. 74, (1910), 277; 77 (1911), 591; 82 (1913), 257; Z. f. Elektrochemie 16, (1910) 707; B. 42, (1909), 338; 43, (1910), 893; 44, (1911), 2394 45, (1912), 221.

43) Physikalische Chemie der Metalle, Halle a. S., 1909, S. 91 und 116.

Die Zersetzung dieses Körpers ist von Le Chatelier[44]) und später von G. N. Lewis[45]) studiert worden. Letzterer erhielt bei 302° einen Dissoziationsdruck von 20,5 Atmosphären, bei 325° einen solchen von 32 Atm. und bei 445° von 207 Atmosphären. Diese Ergebnisse wurden im wesentlichen von Fr. G. Keyes und H. Hara[46]) bestätigt und erweitert.

Die Existenzfähigkeit des Silberoxydes bei den viel höheren Temperaturen des flüssigen Silbers erklärt sich nun daher, daß der Zersetzungsdruck des Oxydes in der Lösung stark herabgesetzt ist, eine Möglichkeit, auf die zuerst L. Wöhler[47]) in Bezug auf die analogen Verhältnisse beim Platinoxydul hinwies.

Die Spratzerscheinung konnte bei Sieverts und Hagenacker vermieden werden, wenn das Gas oberhalb des Erstarrungspunktes des Silbers abgepumpt wurde. Dabei zeigte es sich, daß die letzten Spuren Sauerstoff hartnäckig zurückgehalten wurden und nur durch längeres Evakuieren zu entfernen waren. Auch bei ganz langsamer Abkühlung trat kein Spratzen ein, sondern eine gleichmäßige Gasabgabe. Ganz sauerstofffreies Silber ließ sich durch Schmelzen im Vakuum erhalten.

Durch Zusatz von Gold wird die Löslichkeit des Sauerstoffs im flüssigen Silber herabgesetzt[48]), welche Tatsache sich auch gut im Sinne der Auffassung von R. Schenck deuten läßt.

Die Versuche von Sieverts und Hagenacker wurden wieder aufgenommen von Parravano und Malquori.[49]) Diese zogen auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Silbers durch Aufnahme von Sauerstoff in den Kreis ihrer Betrachtungen, außerdem verwendeten sie auch höhere Drucke. Die Beobachtung der Schmelzpunktsdepression geht zurück auf Heycock und Neville[50]) und Holborn und Day[51]).

---

44) Bull. soc. chim. (2) 48, (1887), 342.

45) Z. f. phys. Ch. 55, (1906), 449. Siehe auch: W. Stahl, Met. 4, (1907), 682.

46) Journ. Americ. Chem. Soc. 44, (1922), 484, auch: Landolt-Börnstein, 1. Ergänzungsband zur 5. Auflg.

47) Z. f. Elektrochemie 12, (1906), 781.

48) B. 43, (1910) S. 893.

49) l. c.

50) Journ. Chem. Soc. London 67, (1895), 1024.

51) Drud. Ann. [4] 2 (1900), 528.

Parravano und Malquori arbeiteten zunächst mit einer Versuchsanordnung nach Art der bei der thermischen Analyse gebräuchlichen. Sie bestimmten den jeweiligen Erstarrungspunkt des Silbers, das sich unter einer Sauerstoffatmosphäre von gemessenem, von Fall zu Fall verändertem Druck befand.

Aus den erhaltenen Daten ließ sich dann unter Benutzung der Formel der Kryoskopie von Raoult-van t'Hoff der Prozentgehalt an monomolekular gelöstem Sauerstoff errechnen. Die Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Δ°	P Atm.	c
8°	1	0,1101
18°	2	0,2477
29°	3	0,3991
39°	4	0,5367
56°	6	0,7707
64°	7	0,8808
81°	8	1,1105

Die direkt gemessenen Werte der Löslichkeit von Sieverts und Hagenacker lagen höher als die auf diese Weise gefundenen.

Parravano und Malquori suchten aus diesem Grunde mit einer neuen Anordnung, bei der sich einerseits die Schmelzpunktserniedrigung messen ließ, andererseits die Veränderung der Absorption in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt werden konnte, besser zum Ziele zu kommen. Ihre Apparatur, die der Beschreibung nach der von mir benutzten im Prinzip ähnelt, ist für jede Versuchstemperatur vorher mit Stickstoff geeicht. Die Sauerstoffabsorption wird aus den Differenzen gegen die Eichungswerte bestimmt. Das Gefäßmaterial besteht aus Quarz oder glasiertem Porzellan.

Die Ergebnisse sollen hier im einzelnen besprochen werden: Ein Versuch langsamer, gleichmäßiger Erwärmung nimmt folgenden Verlauf. Von 870° an, also noch im festen Zustande, beginnt sich die Absorption bemerkbar zu machen, um beim Schmelzpunkt sprunghaft zu steigen. Auch bei weiterem Erhitzen nimmt die Absorption zunächst zu, sie

schreitet sogar bei anschließender Abkühlung fort, während beim Erreichen des Erstarrungspunktes plötzliche Entbindung von Sauerstoff erfolgt. Jedoch bleibt ein Rest davon im Metall auch im festen Zustande zurück. Es zeigt sich, daß die Absorption sehr von der Zeit abhängig ist, eine Tatsache, die mit den Beobachtungen von Sieverts und Hagenacker im Widerspruch steht, und die bei der Bestimmung des Silber-Schmelzpunktes in Luft zu beachten ist. In einem quantitativen Versuch brauchte es 4 Tage, bis Absorptionswerte erhalten wurden, die denen von Sieverts und Hagenacker entsprachen.

Für das Studium der Druckabhängigkeit der Löslichkeit wurde bei 875° eine Zeitdauer von 288 Stunden, bei 1050° eine solche von 192 Stunden gewählt.

Im übrigen erhielt hierbei die von Sieverts und Hagenacker gefundene Beziehung der Proportionalität der gelösten Menge zu der Wurzel aus dem Sauerstoffdruck ihre Bestätigung.

Parravano und Malquori machten noch Versuche, um den Verlauf der Absorption mit der Zeit kennen zu lernen. Es wurde die absorbierte Menge Sauerstoff in aufeinander folgenden Zeiten gemessen. Die erhaltenen Kurven, die in der Form logarithmischen gleichen, zeigen deutlich den Einfluß der Berührungsoberfläche Metall-Gas auf die Geschwindigkeit der Absorption. Die Autoren wollen daraus schließen, daß die Schnelligkeit der Absorption des Sauerstoffs eine Funktion ist der Geschwindigkeit, mit welcher er ins Innere des Metalles hineindiffundiert.

b) Eigene Versuche.

Es war nun meine Absicht, die Aufnahmefähigkeit des Silbers für Sauerstoff noch einer Nachprüfung zu unterziehen, um auch über die Güte der Meßbarkeit der hier in Betracht kommenden Volumänderungen in unserer Apparatur Aufschluß zu erhalten.

Zur besseren Bestimmung kleiner Gasmengen wurde noch ein genau ausgewogenes, kleineres Zusatzvolumen angefügt, das einen Rauminhalt von 80,22 ccm (18°) besaß und für sich durch einen Quecksilberhahn abgeschlossen werden konnte.

In das Schiffchen aus Aloska-Masse wurden 1,6166 g Silber als feines Pulver eingefüllt, darauf nach Evakuierung das Bestehenbleiben des Vakuums über Nacht kontrolliert.

Anschließend wurde das absolute Volumen des Reaktionsraumes bis zum Nullpunkt der Skala des zugehörigen Manometers, das vorher ausgewertet ist, in gewohnter Weise bestimmt. (89,75 ccm).

Der für den Versuch benötigte Sauerstoff wurde nach einem Verfahren hergestellt, das auf Baumann[52]) zurückgeht. Der Apparat wurde im hiesigen Institut auf eine bequeme Form gebracht, die es gestattet, den Sauerstoff kontinuierlich zu entwickeln, während die verbrauchte Lösung durch ein siphonartiges Rohr nach Bedarf abgelassen werden kann. Der Sauerstoff wird erhalten beim Auftropfenlassen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd[53]) auf reines Mangansuperoxyd in gekörntem Zustande.

Der Vorgang ist durch folgende Gleichung dargestellt:

$$Mn O_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Mn SO_4 + 2 H_2O + O_2.$$

Das Gas wird zur Vortrocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, dann über etwas angefeuchtete feste Kalilauge, um Spuren von CO_2 fortzunehmen. Bevor das Gas in die Apparatur gelangt ,wird es durch Phosphorpentoxyd von den letzten Feuchtigkeitsresten befreit; es ist dann recht rein und enthält nur noch Spuren von Stickstoff.

Das Silber wurde zunächst durch Erhitzen bei niedriger Temperatur (bis 200°) im Vakuum möglichst vollständig entgast, dann eine gemessene Menge Sauerstoff zugelassen. Es ist dann bei bekanntem Volumen des Reaktionsraumes und gemessenem Druck möglich, wenn keine Absorption erfolgt, die mittlere Temperatur zu berechnen, bei welcher sich die Gasmenge befinden muß, um diesen Bedingungen zu genügen. Der gefundene Wert wird in Beziehung gesetzt zur Ofentemperatur. Bei dem in die Rechnung eingehenden Druck im Reaktionsraum ist der Einfluß der Raumtemperatur zu beachten, der in einem späteren Leerversuch festgestellt wurde; die Drucke wurden auf eine Zimmertemperatur von 20° korrigiert.

Die Veränderung der Raumtemperatur ist, wie sich zeigte, voll auf die mittlere Temperatur anzurechnen.

Die Wiederholung des Verfahrens bei anderen höheren Temperaturen gestattet es, die Abhängigkeit der mittleren

---

[52]) Z. f. angewandt. Ch. 1890, S. 79.

[53]) In 1 Liter 3 % H_2O_2-Lösung werden 150 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen.

Temperatur der Gasmenge von der gemessenen Ofentemperatur in einer Kurve darzustellen. Eine derartige Darstellung konnte für spätere Messungen von Wert sein. Sie ersetzte an Stellen, an denen Absorption erfolgte, die Eichung mit einem indifferenten Gas. Natürlich gilt sie nur innerhalb eines engen Druckbereiches, für den sie berechnet ist, da die verschiedene Säulenstellung des Quecksilbers im Manometer Verschiebungen in dem Anteil des Gases, der sich außerhalb des Ofens befindet, herbeiführt. Immerhin kann sie gut zur ersten Orientierung dienen. Für Messungen bei Drucken, die größere Unterschiede zeigen, ist es möglich, auch den Einfluß des Druckes bzw. der Säulenstellung einzubeziehen, in dem vorliegenden Falle erwies sich das nicht als erforderlich. Selbstverständlich gelten die Werte nur für unveränderte Stellung des Reaktionsrohres im Ofen.

Zunächst wurde nun der Versuch gemacht, eine Absorption bei tiefen Temperaturen festzustellen im Anschluß an die erwähnte zweite Arbeit von Parravano und Malquori.[54]) Es wurde dazu die Aenderung des Druckes bei langsamer Steigerung der Temperatur bis auf 283° in mehreren Tagen verfolgt, darauf die Temperatur wieder bis auf den Ausgangswert von 186° gesenkt. Bei der geringen eingefüllten Menge Silber ließ sich ein besonderer Erfolg nicht erwarten. Doch war als reeller Effekt das Verschwinden von etwa 0,6 ccm Sauerstoff (red.) festzustellen. (Gesamtmenge 75,45 ccm red.) Beim Abpumpen des Gases nach Beendigung des Versuches fiel ein eigenartiger, fauligstechender Geruch auf, der die Vermutung auf Anwesenheit von Ozon nahelegte. Das Entstehen desselben ließe sich vielleicht über intermediär gebildetes Oxyd im Sinne der Arbeiten von O. Brunck[55]) erklären.

Nun sollte die Absorption des Sauerstoffs durch Silber bei höherer Temperatur nachgeprüft werden. Zu diesem Zwecke wurde der Ofen auf eine Temperatur von 910° eingestellt. (Es wurde dieselbe Füllung Silber verwendet wie vorher.) Dann wurde eine gemessene Menge Sauerstoff (57,76 ccm red.) in den Reaktionsraum eingelassen und die Veränderung des Druckes mit der Zeit bei konstanter Temperatur verfolgt.

---

[54]) l. c.

[55]) Z. f. anorg. Ch. 10 (1895) S. 222.

Die anfangs erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Ofen-Temperatur 910°, Raum Temp. 20°

Zeit	Druck in mm Hg
5^{15} h	737,0
6^{00}	730,6
6^{30}	728,7
7^{00}	727,6
7^{30}	727,0
8^{00}	726,1
8^{30}	725,3
am nächsten Tag	
11^{00}	700,3
1^{00}	697,9

Die graphische Darstellung der Werte zeigt die beistehende Figur, bei der der erste Teil der Kurve noch einmal besonders in vergrößertem Maßstabe aufgetragen ist.

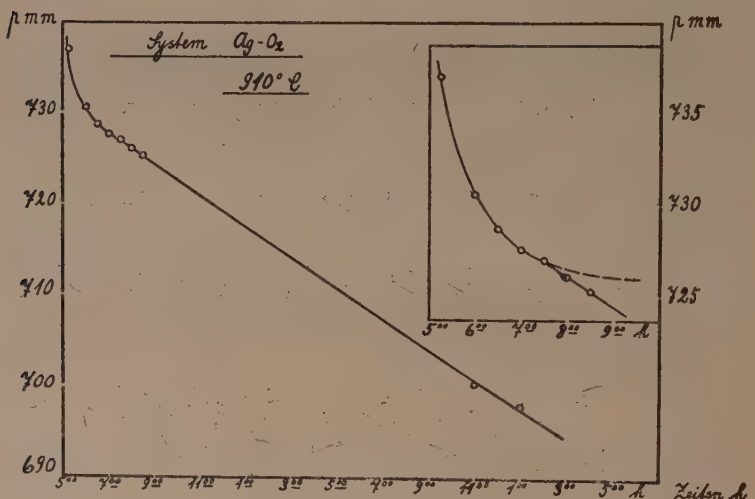

Fig. III

Die Sauerstoffbindung, verfolgt an der Druckänderung, verläuft danach zunächst in der Form einer gewöhnlichen Absorptionskurve; nach etwa 3 Stunden aber nimmt die

Absorption eine gleichmäßige, konstante Geschwindigkeit an.

Der weitere Verlauf der Sauerstoffaufnahme soll hier beschrieben werden, ohne das umfangreiche Zahlenmaterial mitzuteilen. Bis zum 4. Tage erfolgte die Reaktion (es soll hier ruhig von einer solchen gesprochen werden) mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, die allerdings eine leichte Tendenz zum Fallen zeigte. Eine Temperatur-Erhöhung auf 920° brachte nur ein kurzes Anschnellen hervor, bald war die Gleichmäßigkeit wieder erreicht. Bei einem Druck von 590 mm wurden erneut 16,06 ccm O_2 (red.) zugelassen, die den Druck wieder auf 770 mm brachten. Die Geschwindigkeit der Reaktion nahm dann im Verlaufe von im ganzen 14 Tagen allmählig immer mehr ab. (Weitere Zugabe von 5,73 ccm O_2.) Am 15. Tage wurde die Temperatur auf 930° erhöht. Der Erfolg war eine kräftige, schnelle Absorption (in 3 Stunden 20 mm, während kurz vorher in 6 Stunden etwa 1 mm). Dieser plötzliche Sprung erklärt sich dadurch, daß jetzt der Schmelzpunkt des Bodenkörpers überschritten wurde.

Die bis zu dem Zeitpunkt der Temperatursteigerung absorbierte Menge Sauerstoff ließ sich aus der Differenz der augenblicklich noch vorhandenen (berechnet mit Hilfe der mittleren Temperatur bei 730 mm) und der im ganzen eingefüllten zu 22,5 ccm ermitteln, gleich 1,95 % bezogen auf das eingewogene Silber. Dieser Wert liegt weit über den Daten der anderen Autoren. (Parravano erhielt unter etwas höherem Druck von ca. 755 mm bei 875° 0,06 %, bei 1050° 0,38 %.) Die Berechnung der durch den obigen Gehalt hervorgerufenen Depression des Erstarrungspunktes nach der kryoskopischen Methode, wobei angenommen sei, daß der Sauerstoff in Form von Ag_2O gebunden und dieses im Silber gelöst wird, ergibt den grotesken Wert von 144,8°.

[Die Berechnung geschah nach folgenden Formeln:

$$\Delta t = E. \frac{m}{M}, \text{ wobei } \Delta t$$

die Gefrierpunktserniedrigung, M das Molekulargewicht der gelösten Substanz und m die Anzahl Gramme der gelösten Substanz in 100 g Lösungsmittel darstellt. E ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Sie ist bestimmt durch

$$E = \frac{RT^2}{100w}$$

Darin gibt T den Schmelzpunkt des Lösungsmittels in absolutem Maße; in diesem Falle ist er gleich 1235°. Für w, die Schmelzwärme, wurde hier der relativ günstigste angegebene Wert 26,0 cal[56]) angenommen.]

Die gefundenen Zahlen für die Löslichkeit sowohl als auch für die theoretisch geforderte Schmelzpunkts-Depression legen den Verdacht nahe, daß in unserem Falle andere Faktoren als die Aufnahmefähigkeit des Silbers für Sauerstoff dessen Verbrauch bedingen. Vor der Erörterung dieser Frage sei erst der weitere Verlauf des Experimentes geschildert.

Nach der plötzlichen Steigerung der Absorption bei Ueberschreiten des Schmelzpunktes nahm die Geschwindigkeit vom nächsten Tage ab wieder einen gleichmäßigen geringen Wert an. Am 21. Tage des Versuches wurde absichtlich eine Temperatur-Erniedrigung um 10° herbeigeführt, die Folge war eine plötzliche Steigerung des Druckes (12 mm in 2 Stunden), also eine Entbindung von Gas. Das Metall ist wieder in den festen Zustand übergegangen und die Druckzunahme entspricht dem Spratzen. Der Druck erreichte einen bestimmten Wert, der auch am nächsten Tage beibehalten wurde. Eine Absorption im festen Zustande erfolgt also jetzt nicht mehr oder nur sehr schwach. Weiter wurde jetzt versucht, den Punkt des Erstarrens genauer festzulegen. Zunächst wurde die Temperatur wieder gesteigert, bis kräftige Absorption eintrat, darauf die Temperatur langsam gesenkt und dabei in kurzen Intervallen der zu jeder Temperatur gehörige Druck bestimmt. Auf diese Weise zeigte sich der Erstarrungspunkt durch plötzliche Drucksteigerung zwischen 923° und 921° an. Er kann zu 922° angenommen werden, wobei aber für die absolute Lage nicht mit Sicherheit verbürgt werden kann, da das benutzte Thermoelement zwar früher geeicht, aber doch schon recht lange im Gebrauch war.

Jedenfalls beweist der Versuch, daß man den Schmelzpunkt des Silbers in Sauerstoffatmosphäre nur durch Verfolgung der Druckänderung mit der Temperatur gut festlegen kann. Im Anschluß hieran wurde übrigens im Gegensatz zu früher auch bei 920° im festen Zustande noch eine merkliche, wenn auch sehr schwache Absorption festgestellt.

---

[56]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Beim erneuten Durchschreiten des Schmelzpunktes mit steigender Temperatur erfolgte bei 922—923° wieder ein Ausschlag des Manometers im Sinne erhöhter Absorption, der aber im Vergleich zum ersten Mal nur noch schwach ausgeprägt war.

Die Temperatur wurde nun stufenweise in mehreren Tagen um je 10° bis auf 1040° gesteigert, wobei der Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit im ganzen verhältnismäßig gering war. Diese vergrößerte sich dabei nur recht langsam, sodaß erst bei den letzten Temperaturen die Reaktion wieder wie in den ersten Tagen fortschritt. Eine Steigerung des Druckes von 500 mm auf 690 mm durch Zugabe von 16,75 ccm Sauerstoff, bringt in der ersten Stunde eine verstärkte Absorption hervor. Die Temperatur wird auf 1050° und schließlich auf 1100° gesteigert, bei welcher der Versuch unter mehrmaliger Zugabe von Sauerstoff bei zunächst beträchtlicher Geschwindigkeit der Reaktion in 14 Tagen zu Ende geführt wurde. Gegen Ende nahm die Schnelligkeit der Sauerstoffabsorption wieder ab und wurde in den letzten vier Tagen sehr klein. Der Versuch wird nun unterbrochen.

Die Berechnung ergibt, daß im ganzen 89,59 ccm Sauerstoff absorbiert sind, während 83,89 ccm nötig gewesen wären, um die eingefüllte Menge Silber (1,6166 g) in Ag_2O überzuführen. Die Differenz von 5,7 ccm dürfte wohl auf die Ungenauigkeit zurückzuführen sein, die immerhin der graphischen Extrapolation der bei der Berechnung benutzten mittleren Temperatur liegt.

Nach der Abkühlung zeigte das Pythagoras-Rohr an der dem heißesten Teil des Ofens entsprechenden Stelle, wo auch das Schiffchen lag, Sprünge; es war hier recht mürbe geworden. Im Innern hatte sich ringsherum eine gleichmäßige, dunkelbraune Schicht gebildet, die sich im Querschnitt deutlich abhob. Mit Salpetersäure ließen sich aus dem fein gepulverten Material dieser Stelle 3,3 % Silber extrahieren. Die Substanz des Pythagoras-Rohres selbst bestand aus SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 neben wenig Fe_2O_3, CaO, MgO.

Das Aloska-Schiffchen enthielt kein metallisches Silber mehr, es hatte einen leicht gelblichen Ton angenommen, während es vor dem Versuch rein weiß war. Sein Gewicht betrug jetzt 5,3779 g gegen 4,9034 g vorher. Es

hat also um 0,4745 g zugenommen. Die restlichen 1,1421 g Silber müssen sich in dem Pythagoras-Rohr befinden.

Die Analyse eines Aloska-Schiffchens ergab: 28 % SiO_2, 71 % Al_2O_3, (Fe_2O_3 in Spuren), 0,9 % CaO, 0,3 % MgO.

Bezogen auf das Zustandsdiagramm SiO_2—Al_2O_3,[57]) entspricht das Schiffchen-Material in seiner Zusammensetzung etwa dem Mullit, der Verbindung $3\,Al_2O_3 . 2\,SiO_2$. (28,2 % SiO_2, 71,8 % Al_2O_3).

Die immerhin auffälligen Resultate des letzten Versuches bedürfen einer näheren Auseinandersetzung. Mehrere Möglichkeiten sind es, die, eventuell kombiniert, geeignet erscheinen, hier eine Erklärung zu geben.

c) Die Flüchtigkeit des Silbers als Metall.

Zunächst soll die Flüchtigkeit des Silbers als Metall in Betracht gezogen werden, wenn sie auch für sich allein die Erscheinungen nicht aufzuklären vermag. Daß Silber bei höheren Temperaturen dampfförmig wird, ist schon dadurch bekannt, daß Stas solches für seine Atomgewichtsbestimmungen durch Destillation in der Hitze des Knallgasgebläses rein darstellte.[58])

In der Literatur gibt es eine ganze Reihe hierher gehöriger Angaben.

Nach Hamburger[59]) sublimiert Silber im Hochvakuum bereits bei dunkler Rotglut. Der Autor benutzte bei der Untersuchung das Metall als Glühfaden einer elektrischen Lampe, an deren Glaswandung bei der betreffenden Temperatur ein geringer Beschlag bemerkbar wurde.

F. Krafft und L. Bergfeldt[60]) stellten fest, daß Silber im Vakuum des grünen Kathodenlichtes etwas unterhalb 1400° siedet; der erste Beginn der Verdampfung läßt sich nach ihnen schon bei 680° beobachten.

---

[57]) Mitgeteilt bei W. Eitel, Z. f. Elektroch. 32, (1926) S. 338, nach den Arbeiten von N. L. Bowen und J. W. Greig: Journ. Am. Ceram. Soc. 7, (1924), 238—254; vgl. C. 1924, II, 296.

[58]) Gmelin-Kraut, 7. Aufl. Bd. V. 2. S. 16.

[59]) Kolloid-Zeitschrift 23 (1918), 177—99; C. 1919, II, 732.

[60]) Ber. 38. (1905) 1, 254.

Chr. J. Hansen[61]) findet den Siedepunkt des Silbers im Vakuum zu 1360°, bei 760 mm Druck zu 2040°; die minimalste Verdampfungstemperatur im absoluten Vakuum wird wieder zu 680° angegeben.

Im Gegensatz hierzu stehen die Angaben von E. Tiede und E. Birnbräuer,[62]) wenigstens, was den Punkt der ersten Verdampfung betrifft. Sie finden diesen im Hochvakuum bei 900°, später im Minimum bei 850°, während nach ihnen bei 1200° die Verdampfung lebhafter wird.

Nach Krafft[63]) erhöhen in der Nähe des absoluten Vakuums die geringsten Mehrdrucke den Siedepunkt stark, daher ist die Höhe der Dampfsäule über der siedenden Flüssigkeit zu berücksichtigen.

Greenwood[64]) gibt für den Siedepunkt des Silbers bei Atmosphärendruck 1955° an. Der Autor maß auch die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken und fand z. B.

bei 263 mm Hg 1780°
bei 103 mm Hg 1660°.

Er extrapoliert daraus den Siedepunkt im Vakuum zu 1400°.

v. Wartenberg[65]) bestimmte den Dampfdruck indirekt aus der Gewichtsabnahme von Silber im strömenden Gase. Er extrapolierte die erhaltenen Werte auf die Strömungsgeschwindigkeit 0 und bekam für den Dampfdruck des Silbers bei bestimmten Temperaturen folgende Zahlen:

t° C	p in Atm.
1178°	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$ (= 0,14 mm)
1316°	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$
1435°	$5{,}10 \cdot 10^{-3}$
(2100°)	1

Der letztere Wert wurde als richtig geschätzt.

61) Ber. 42 (1909) 210.
62) Z. f. anorg. Ch. 87, (1914), 129.
63) Ber. 36, (1903), 1690.
64) Z. f. Elektrochemie 18 (1912), 319.
65) Z. f. Elektrochemie 19 (1913), 482. Siehe auch: Z. f. anorg. Ch. 56 (1908), 320.

Ruff und Bergdahl[66]) geben folgende Reihe:

p mm	t° C
102	1660
116	1680
200	1758
300	1810
744	1940

Für den Atmosphärendruck erhalten sie daraus als Siedepunkt des Silbers 1950°, ein Wert, der mit dem von Greenwood übereinstimmt.

Nach Johnston,[67]) der den Dampfdruck und die Flüchtigkeit einiger hochsiedenden Metalle behandelt, erhält man für den Dampfdruck des Silbers bei 920° 10^{-3} mm, für den Siedepunkt bei Atmosphärendruck 2090°. An einer anderen Stelle[68]) findet sich von demselben Autor die Angabe von 0,01 mm für den Dampfdruck bei 1030°.

Die neuesten Dampfdruckmessungen liegen vor von P. Harteck[69]). Die Resultate sind in der folgenden Tabelle niedergelegt:

t° C	p mm	
923°	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	fest
962°	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	Tripelpunkt
1038°	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	flüssig.

Der letztere Wert stimmt gut mit der Angabe von Johnston überein.

66) Z. f. anorg. Ch. 106, (1919), 90.

67) Journ. Ind. and Eng. Chem. IX. (1917), 873; zitiert bei Fr. P. Dewey: Engin. Mining Journ. 108, (1919), 87—89, Juli.

68) Bouton, Ridell und Duschak: Bureau of Mines, Techn. Paper 317 (1924), S. 49.

69) Landolt-Börnstein, 1. Ergänzungsband z. 5. Auflg. S. 721. (Das Original war bisher noch nicht erschienen.)

Im ganzen kann man den mitgeteilten Daten, besonders bei Beachtung der zuletzt gegebenen, entnehmen, daß bei den Temperaturen und der langen Dauer des vorhin besprochenen Versuches ein Verflüchtigungseffekt wohl in Betracht zu ziehen ist.

Die Verflüchtigung des Silbers an und für sich ist aber nicht imstande, den Verbrauch des Sauerstoffs in dem Experimente zu erklären. Man müßte denn eben annehmen, daß sich der Metalldampf bei der hohen Temperatur oxydiere. Die verschwundene Menge Sauerstoff entsprach etwa der, die nötig gewesen wäre, um das ganze eingewogene Silber in Oxyd überzuführen.

Auf der Suche nach Deutungen dieser Erscheinung, erhielt ich von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck den Hinweis, daß sich vielleicht aus dem Aluminiumoxyd des Schiffchens und dem Silberoxyd eine spinellartige Verbindung gebildet haben könnte, also Silberaluminat, $Ag_2O.Al_2O_3$. Hierzu ist eine Angabe bei v. Wartenberg[70]) bemerkenswert, daß bei gewöhnlicher Temperatur basische Oxyde bei hoher Temperatur überwiegend sauer werden. Der Vorgang wäre dann so zu denken, daß das durch Sauerstoffaufnahme in dem Silber in geringer Menge gebildete und aufgelöste Silberoxyd fortlaufend mit dem Aluminiumoxyd des Schiffchens reagiert, worauf von dem Silber immer weitere Mengen Sauerstoff unter erneuter Ag_2O-Bildung absorbiert werden können.

Um den Silbergehalt des Reaktionsrohres selbst zu erklären (das Rohr war gleichmäßig ringsherum angegriffen), wäre es dann nötig, auch die Existenzmöglichkeit des Silberoxydes in dampfförmigem Zustande anzunehmen.

Daß für diese Annahme genügend Belege vorhanden sind, wird die Besprechung der vorhandenen Literatur zeigen.

Ferner wäre auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß sich aus Silberoxyd und der Kieselsäure des Schiffchens und analog auch der des Pythagorasrohres Silbersilikat bilden könnte. Die Existenz dieses letzteren ist allerdings noch zweifelhaft. Die in Betracht kommenden

[70]) Z. f. Elektrochemie 30 (1924). S. 355.

Untersuchungen sind besprochen in der Arbeit von Cr. M. Bouton, Wallace C. Ridell und Lionel H. Duschak[71]). Man findet dort Beobachtungen, die für die Existenz der Verbindung sprechen, ebenso wird aber auch die gegenteilige Ansicht vertreten. Unter anderem werden Belege gebracht für eine kolloidale Lösung des Metalles in der Kieselsäure.

Die Versuche der Autoren selbst, die im Erhitzen eines Gemenges von gepulverter Kieselsäure einerseits mit Silberpulver, andererseits mit Silberoxyd auf 1350—1400° im evakuierten Quarzrohr bestanden, ergaben, daß nachträglich nur geringe Mengen Silber aus der Kieselsäure durch Salpetersäure nicht gelöst werden, diese allerdings sehr festgehalten werden. Natürlich könnte man auch denken, daß eben das Silbersilikat, das nur im zweiten Versuch sich bilden konnte, bei dem denn auch der Bodenkörper nachher als eine gelbe, zusammenhängende Masse mit noch freiem Silber sich erwies, durch die Salpetersäure leicht zersetzt würde. Die ganze Frage bedarf also noch der näheren Aufklärung.

Eine hier interessierende Beobachtung, die auf Donnan und Shaw[72]) zurückgeht, ist in der oben zitierten Abhandlung erwähnt.[73]) Die genannten Autoren fanden, daß geschmolzenes Silber, das Sauerstoff gelöst enthält, beim Abkühlen auf einer Unterlage von durchsichtiger Kieselsäure stark anbackt und sie rissig macht. Wurde jedoch der Sauerstoff vor dem Erkalten durch Evakuieren entfernt, so ist die Erscheinung nicht wahrzunehmen. Als Erklärung nehmen sie ebenfalls an, daß das im Silber enthaltene Oxyd mit dem SiO_2 ein Silikat bildet.

d) Die Existenzfähigkeit des Silberoxydes in dampfförmigem Zustande bei höheren Temperaturen.

Um jetzt zur Frage nach der Existenzfähigkeit des Silberoxydes bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen überzugehen, seien die darüber in der Literatur vorliegenden Angaben besprochen. Nach den Arbeiten von Lewis[74]) und anderen sollte man von vornherein die Möglichkeit der Beständigkeit verneinen. Andere Oxyde als das Ag_2O kommen hier nicht in Frage, ihre Existenz ist teil-

[71]) Bureau of Mines, Techn. Paper, 317, (1924).
[72]) l. c.
[73]) S. 20.
[74]) l. c.

weise noch strittig, jedenfalls sind sie viel unbeständiger als das normale Oxyd.

Daß Silber überhaupt bei hohen Temperaturen auch noch im festen Zustande eine beträchtliche Affinität zum Sauerstoff besitzt, dafür spricht eine Mitteilung von v. Wartenberg[75]), der beobachtete, daß Wasserdampf glühendes Silber bei 800° angreift, derart, daß durch Verbrauch von Sauerstoff unter Spaltung des Moleküls geringe Mengen Wasserstoff frei wurden. Das Silber war dabei blasig und brüchig geworden.

Im flüssigen Zustande ist die Bildung des Oxydes aus der Schenck'schen Erklärung der Aufnahmefähigkeit des geschmolzenen Silbers für Sauerstoff verständlich.

Daß auch im dampfförmigen Zustande Silber mit Sauerstoff reagiert, war schon von Deville und Debray[76]) erkannt worden, die die Bildung des Oxydes beim Siedepunkt des Metalles beobachteten.

Eingehender hat sich v. Wartenberg[77]) mit dieser Frage beschäftigt. Bei den Versuchen zur Dampfdruckbestimmung des Silbers auf indirektem Wege machte er folgende Wahrnehmung: Leitet man Sauerstoff über Silber bei 1400°, so wird etwa doppelt so viel Silber von dem Gas mitgeführt, als wenn man Stickstoff verwendet. Die Erscheinung legt die Deutung nahe, daß sich im ersten Falle neben Silberdampf auch Dampf von Silberoxyd bildet, welches letztere bei der Abkühlung wieder in Metall und Sauerstoff zerfällt.

v. Wartenberg berechnet nun unter Berücksichtigung der Dampfdruckerniedrigung durch gelöstes Silberoxyd und unter Zugrundelegung der verminderten Löslichkeit desselben bei höherer Temperatur[78]) die Verdampfungswärme für 1 Mol des Oxydes zu — 109 Kal., ein Wert, der den für die Bildungswärme von 6,4 Kal. (Lewis) bei weitem überragt. Nur diese hohe Verdampfungswärme, die das System Silberoxyd-gasförmig zu einem endothermen macht, bewirkt, daß das Oxyd bei hohen Temperaturen als Dampf stabil wird.

---

[75]) Z. f. phys. Ch. 56, (1906), S. 514.

[76]) Gmelin-Kraut, 7. Auflg. Band V, 2, S. 16.

[77]) Z. f. Elektrochemie 19, (1913), S. 489.

[78]) Siehe die früher besprochene Arbeit von Sieverts und Hagenacker.

v. Wartenberg versuchte dann weiter, Angaben von Stas zu kontrollieren, der beim Verdampfen von Silber in der Knallgasflamme braune Beschläge von Ag_2O beobachtete. Er erhitzte Silber in einem Quarzrohr mit der Knallgasflamme und leitete Sauerstoff darüber. Der gebildete Dampf wurde in einem großen Glaskolben kondensiert. Aus dem erhaltenen Staub löste verdünnte Essigsäure Spuren von Silber, ein Beweis, daß in dem Material das Silber auch als Oxyd vorlag, wenn schon dessen Menge sehr gering war. Das Silberoxyd ist also bei der schnellen Abkühlung des Dampfes z. T. dem Zerfall entgangen, den es im festen Zustande oberhalb 200° erleidet.

K. Hessner[79]), der eine umfangreiche Arbeit über die Ursachen der Silberverluste bei der oxydierenden Röstung veröffentlichte, ist der Ansicht, daß die Bildung von relativ leicht flüchtigem Silberoxyd wesentlich an der Erscheinung beteiligt ist. Seine Versuche sind allerdings vom Gesichtspunkte des praktischen Metallurgen aus angestellt, sodaß ihnen mehr qualitative Bedeutung zukommt. Immerhin kann man ihnen entnehmen, daß alle Vorgänge bei der Röstung, die die Bildung von metallischem Silber mit sich bringen, auch den Verflüchtigungseffekt begünstigen.

Die Existenzmöglichkeit des Silberoxydes bei hohen Temperaturen führt Hessner mit v. Wartenberg auf das endotherme Verhalten der dampfförmigen Verbindung zurück, das dann besteht, wenn beim Zerfall im Gaszustand das Silber sich in flüssiger oder fester Form abscheiden muß. Er berechnet für den günstigsten Vorgang der Abscheidung von festem Silber aus dem Dampf die thermische Gleichung:

$$2\ Ag_2O\ (gasf.) = 4\ Ag\ (fest) + O_2 + 205\ Kal.,$$[80])

d. h., die Spaltung des Oxydes bei hoher Temperatur ist ein exothermer Vorgang, sie wird mit steigender Temperatur zurückgedrängt.

Interessant ist das Ergebnis von Versuchen über den katalytischen Einfluß gewisser Stoffe auf die Silberoxydbildung. Ihren Ausgang nahmen sie von der Feststellung der viel geringeren Verflüchtigung bei reinem Silber im

[79]) Metall und Erz 21, (1924), S. 565 ff.

[80]) Auf einem anderen Wege ergeben sich 236 Kal. Die Schmelzwärme des Silbers mit 2,3 Kal. pro Mol beeinflußt das Ergebnis nur unbedeutend.

Vergleich zu den untersuchten Erzansätzen unter gleichen Bedingungen. Die Resultate, die nach Hessner's eigener Angabe nur qualitativen Wert haben, zeigen den beträchtlichen Einfluß mancher Oxyde und anderer Stoffe, die auch sonst als Sauerstoffüberträger bekannt sind, im Sinne der Begünstigung der Flüchtigkeit beim Silber. Im ganzen auffallend bei diesen Untersuchungen ist die tiefe Temperatur des Beginnes der Verflüchtigung, die von Hessner zu etwa 500° als Minimum angegeben wird. (Die oxydations-katalytischen Versuche verliefen bei 650—680°.) Die letztere Tatsache erweckt ein gewisses Mißtrauen und läßt die Frage auftauchen, ob nicht eventuell die Bildung von Verbindungen vorliegen kann, in denen Silberoxyd die Rolle der Base spielt, zumal die von Hessner hier angewendete Analysenmethode des Kuppellierens dann versagen könnte.

Mit dem Problem der Silberverflüchtigung, speziell allerdings bei der chlorierenden Röstung, befaßt sich auch die schon erwähnte Arbeit von Cr. M. Bouton, Wallace C. Ridell und Lionel H. Duschak[81]), die aber auch andere Silberverbindungen als das Chlorid in Betracht zieht, ohne jedoch etwas Besonderes zu bringen.

Hier findet sich eine Bemerkung (S. 49), die im Gegensatz zu den Angaben von v. Wartenberg und anderen steht. Johnston[82]) will nämlich gefunden haben, daß die Gegenwart von Sauerstoff die Flüchtigkeit des Silbers nicht beträchtlich vermehrte über die hinaus, die aus dem Dampfdruck des Metalles erwartet werden sollte.

Vom rein metallurgischen Standpunkt aus hat sich noch Fr. P. Dewey[83]) mit der Silberverflüchtigung beschäftigt, ohne für unsere Frage Bedeutsames mitzuteilen.

Um nun auf die Erörterung meines früher geschilderten Versuches zurückzukommen, so zeigt also die Diskussion der Literatur, daß der Annahme eines dampfförmigen Silberoxydes bei hohen Temperaturen, die sich dort zur Erklärung der Beobachtungen als nötig erwies, nichts entgegen-

---

[81]) Bureau of Mines, Techn. Paper 317. (1924). C. 1925. I. 1648.

[82]) Journ. Ind. and Eng. Chem. 9, (1917), 873.

[83]) Mining and Metallurgy. Nr. 158, (1920) Sect. 1. S. 42, und Engin. Mining Journ. 108, (1919) S. 87.
Zu dieser Frage siehe auch noch: Friedrich, Z. f. angew. Ch. 1904, II, 1636—44; Friedrich, Met. 5. (1908). S. 594; Stahl, Met. 5. (1908). S. 353.

steht. Die Existenz des Oxydes hat sogar große Wahrscheinlichkeit für sich.

Damit würden denn auch die Verhältnisse bei der Dissoziation des Silbersulfates von einem neuen Standpunkte aus zu betrachten sein.

Vorher ist es aber erforderlich, den Einfluß der Bildung des Oxydes besser festzustellen, besonders in Hinsicht auf die Mitbeteiligung des Gefäßmateriales. Dieser Punkt ist es auch wohl, der die andersartigen Befunde früherer Autoren (Sieverts und Hagenacker, Parravano und Malquori) deuten kann.

Die Frage nach dem Bestehen des Silbersilikates könnte auf dem eingeschlagenen Wege geklärt werden. Ebenso gilt es auch noch, das Verhalten des Schwefeldioxydes gegenüber den Bestandteilen des Schiffchens und des Erhitzungsrohres bei den Temperaturen in der Nähe von 1000° nachzuprüfen.

Erst dann kann ein endgültiger Versuch über die Dissoziation des Silbersulfates und dessen Aufbau unter quantitativer Verfolgung der Zusammensetzung der Gasatmosphäre Aussicht auf Erfolg haben.

Diese Untersuchungen müssen zurückgestellt werden, bis Erhitzungsgefäße von geeignetem, einheitlichem Material angefertigt sind.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, die univariante Dissoziationskurve des Silbersulfates durch Druckmessungen bei steigender und fallender Temperatur festzustellen. Dabei konnten Abweichungen beobachtet werden, die in Beziehung zum Zersetzungszustande des Bodenkörpers zu stehen schienen. Die Kurvenlage zeigte sich abhängig von dem Gehalte des Bodenkörpers an metallischem Silber.

Um den Einfluß des metallischen Silbers zu deuten, waren mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Die bekannte Löslichkeit des Sauerstoffs in geschmolzenem Silber, die eventuelle Reaktion von Schwefeldioxyd mit Silber und auch das Auftreten von Lösungen der Phasen des Bodenkörpers ineinander.

2. Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf metallisches Silber bei höheren Temperaturen, wie sie von Uhl behauptet worden war, wurde einer eingehenden Nachprüfung unter wechselnden Bedingungen unterzogen. Es gelang dabei nicht, zu einem positiven Ergebnis zu kommen.

3. Die Reaktion zwischen Silbersulfid und Silbersulfat, die schon von Sackur untersucht war, und die die Umkehrung der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Silber darstellt, wurde erneut bearbeitet. Es konnte bestätigt werden, daß dabei ein echtes Gleichgewicht nicht vorliegt.

4. Der Reaktionsablauf bei der obigen Umsetzung wurde studiert durch messende Verfolgung der Aenderung der Gasentwicklungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Zersetzungszustande des Bodenkörpers. Die Hoffnung, hierbei Aufschluß zu erhalten über eine eventuelle Löslichkeit der auftretenden Phasen ineinander, erfüllte sich nicht. Es konnte die Bildung von Haarsilber im Bodenkörper beobachtet werden. Die Literatur über die gegenseitige Löslichkeit von Silber und Silbersulfid wurde besprochen.

5. Der Versuch, eine Messung der Löslichkeit von Sauerstoff in Silber zu veranstalten zur Kontrolle der älteren Angaben, hatte ein auffallendes Ergebnis. In einem größeren Zeitraum wurde eine solche Menge Sauerstoff verbraucht, die genügte, um das gesamte verwendete Silber in Oxyd überzuführen. Nach dem Versuch erwies sich das Schiffchen, das das Silber enthalten hatte, als frei von Metall; das Silber befand sich in gebundener Form z. T. in der Schiffchenmasse, z. T. in der Wandung des Reaktionsrohres.

6. Auf dem Wege zur Deutung der Versuchsresultate wurde die Literatur über die Flüchtigkeit des Silbers als Metall zusammengestellt. Um den Verbrauch des Sauerstoffs zu erklären, war es notig, die intermediäre Existenz von Silberoxyd bei den hohen Temperaturen des Versuches anzunehmen. Die zu dieser Frage in der Literatur vorhandenen Angaben wurden besprochen.

7. Es besteht Grund zu der Annahme, daß das Silber als Oxyd mit dem Aluminiumoxyd des Schiffchens eine spinellartige Verbindung eingegangen ist, außerdem ist die Bildung von Silbersilikat in Betracht zu ziehen. Eine endgültige Aufklärung der Verhältnisse, auch in Bezug auf die Silbersulfatzersetzung, kann erfolgen, wenn die Mitwirkung

des Gefäßmaterials besser bekannt ist. Für die dazu erforderlichen Untersuchungen ist ein geeignetes Material noch zu beschaffen.

Das Thema dieser Arbeit stellte mir Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, dem ich für das fördernde Interesse und die stete Anregung bei meinen Untersuchungen zu großem Danke verpflichtet bin.

Lebenslauf.

Am 19. Mai 1898 wurde ich als Sohn des Konrektors Heinrich Brinkmann zu Brakel, Kr. Höxter, geboren. Die Volks- und Rektoratschule besuchte ich zu Brakel; meine weitere Ausbildung erfolgte am Städtischen Gymnasium zu Münster i. W., von wo aus ich im November 1916 zum Kriegsdienst eingezogen wurde. Mein Reifezeugnis erhielt ich nach Rückkehr aus dem Heeresdienst im Februar 1919 auf Grund des Min. Erl. vom 9. 2. 19. In der Folge studierte ich das Fach der Chemie an der Universität Münster, legte mein Verbands-Vorexamen ab im Januar 1925 und das Verbands-Hauptexamen im Mai 1926. Im Anschluß daran arbeitete ich im chemischen Institut der Universität Münster unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck an der vorliegenden, für die Promotion bestimmten, wissenschaftlichen Untersuchung.